

SÉRIE A, N° 1787

N° D'ORDRE :

2653

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. CHOVIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COLORANTS DE PECHMANN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 AVR. 1938 devant la Commission d'examen.

MM. A. DEBIERNE.....	<i>Président.</i>
HACKSPILL.....	} <i>Examineurs.</i>
H. GAULT.....	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

SÉRIE A, N° 1787

N° D'ORDRE :

2653

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

P. CHOVIN

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES COLORANTS DE PECHMANN.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Avril 1938** devant la Commission d'examen.

MM. A. DEBIERNE..... *Président.*

HACKSPILL..... } *Examinateurs.*

H. GAULT..... }

- 8 AVR. 1938

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1938

A MES PARENTS

RECHERCHES SUR LES COLORANTS DE PECHMANN

Par P. CHOVIN

INTRODUCTION

En 1933, dans un travail en collaboration avec Ch. Dufraisse, nous faisons connaître un mode singulier de réduction du benzoylpyruvate d'éthyle aboutissant à la formation d'une petite quantité d'un produit rouge, bien cristallisé, que nous avons pu identifier par la suite avec un corps obtenu pour la première fois en 1882, d'une tout autre façon, par v. Pechmann.

Ce corps, qui porte désormais le nom de « Colorant de Pechmann », a suscité auprès des chercheurs un intérêt justifié par dix publications originales.

Dans la plupart de ces publications, les auteurs se sont efforcés d'atteindre la structure du colorant en étudiant parallèlement ses propriétés chimiques. Malgré les efforts qui ont été dépensés, il n'est pas possible de dire aujourd'hui que le problème est résolu.

Ce résultat négatif est d'autant plus surprenant que le chromophore du colorant, responsable de sa teinte, ne comporte qu'un petit nombre d'atomes : 14 au total, dont 8 de carbone. D'autre part, le colorant lui-même n'est, au demeurant, qu'un produit de synthèse, c'est-à-dire un corps

dont la constitution devrait être au moins partiellement dévoilée par son mode même de formation.

Bien plus difficile, en effet, se trouve être la découverte de la constitution des corps naturels, pour lesquels manque ce précieux élément d'information qu'est la connaissance des matériaux ayant concouru à l'édification de la molécule.

Et pourtant, comment se défendre de songer, par contraste, aux innombrables colorants naturels dont la structure a été élucidée. Comment, aussi, ne pas évoquer les difficultés de tous ordres qu'il a fallu surmonter? Car depuis l'époque lointaine de l'alizarone ou de l'indigo, les constitutions établies en foule ne sont pas seulement celles de matières abondantes et relativement simples telles les chalkones, flavones et xanthones, ou même les dérivés pyrylium des fleurs et des fruits; ce sont encore celles de substances très rares, comme la pourpre des anciens, ou d'enchaînements déjà compliqués comme le principe tinctorial du kermès et celui de la cochenille.

On a fait plus : on a pénétré l'énigme de l'agencement interne des porphyrines, pièces essentielles de colorants nécessaires à la vie, comme les chlorophylles et les pigments respiratoires. Il n'est pas jusqu'à des colorants anormaux qui n'aient livré leur secret : telle la prodigiosine, cette remarquable sécrétion du *Bacillus prodigosus*, ou la pyocyanine, du *Bacillus pyocyanus*, qui confère au pus bleu sa teinte singulière. Enfin, sans prolonger vainement l'énumération, on ne saurait passer sous silence les colorants à propriétés provitaminiques ou vitaminiques comme le carotène et les flavines.

Ces quelques noms, pris au hasard dans des séries variées, suffisent à manifester la puissance des méthodes modernes d'investigation. Rien d'étonnant que les succès se soient montrés plus brillants encore dans le domaine des corps artificiels dont aucun, aussi compliqué soit-il, ne résiste longtemps à la curiosité des chercheurs.

Il paraît ainsi véritablement peu explicable que la constitution d'un colorant artificiel aussi simple que le colorant de Pechmann soit encore en suspens 56 années après sa découverte.

Telles sont les réflexions qui me frappèrent au cours de l'étude fortuitement ébauchée de ce composé et qui firent naître en moi le désir de lui consacrer des recherches plus approfondies.

Nous avions, Ch. Dufraisse et moi-même, consacré trois publications à la chimie du colorant de Pechmann. Elles ont été les dernières en date, avant que je ne reprenne personnellement le sujet. La bibliographie comprend donc, en dehors des cinq publications qui ont illustré les divers stades du présent travail, dix mémoires se répartissant comme suit : un de v. Pechmann dans lequel cet auteur décrit pour la première fois le colorant ; un de M. Kugel, un de Kozniewski et Marchlewski, quatre de Bogert et ses collaborateurs, trois de Ch. Dufraisse et moi-même. Le contenu de ces dix publications peut se diviser en deux grandes parties : d'une part, description de trois synthèses du colorant, et d'autre part, étude de quelques-unes de ses propriétés chimiques. Il a été décrit un isomère rouge, un isomère « orangé » et plusieurs acides résultant de la scission alcaline des divers colorants. Ce tableau, pour être complet, doit s'accompagner, en contre-partie, de la mention d'obscurités, voire même de contradictions qui ont subsisté.

Il était intéressant d'essayer de clarifier les notions acquises, en établissant entre les produits et même les réactions des liens qui bien souvent faisaient défaut. C'est avec cette idée directrice que j'ai débuté. Mais j'ai été très rapidement entraîné par d'autres considérations, de telle sorte qu'il m'a fallu me limiter, pour consacrer plus de temps et plus de place à une étude générale dont je vais maintenant parler et qui est moins tributaire des travaux de mes prédécesseurs que celle que j'avais entreprise.

Je me suis aperçu que les isoméries annoncées devaient se réduire à une seule, celle du colorant « orangé ». Aussi ai-je eu l'intention de rechercher d'autres cas d'isomérie, encore inconnus, de nature à jeter quelque lumière sur la constitution du colorant. Pour mener à bien cette étude, il me fallait réaliser la formation de colorants d'un type nouveau, dont le chromophore, au lieu d'être substitué par des aryles égaux comme le sont celui du colorant de Pechmann ordinaire et ceux de ses homologues connus, le serait par deux aryles dissemblables. Les synthèses décrites ne se prêtaient pas à la réalisation d'un tel dessein. En conséquence, j'ai dû imaginer une nouvelle synthèse qui permit d'aboutir aux colorants cherchés.

Cette synthèse se réalise par la condensation d'un acide aroylpropionique sur un acide aroylpyruvique. Elle a eu comme premier avantage appréciable, de faire monter le rendement de la préparation jusqu'aux environs de 35 o/o, chiffre qui n'a jamais été atteint par les autres synthèses ⁽¹⁾. Mais, ce n'est pas là le seul intérêt du nouveau mode de formation des colorants de Pechmann : le développement théorique de ses conséquences m'a amené à la conclusion que le chromophore avait une structure symétrique. Bien qu'une telle hypothèse fût admise implicitement, on ne possédait aucun argument d'ordre expérimental. Par ailleurs la mise en œuvre de la nouvelle synthèse m'a permis de décrire 7 colorants de Pechmann nouveaux et plusieurs des isomères « orangés » correspondants.

A ce propos, le problème s'est présenté de séparer les colorants rouges de leurs mélanges avec les colorants « orangés ». La cristallisation fractionnée est impuissante à réaliser la séparation. J'ai eu recours à l'adsorption sélec-

(1) Sans doute Pechmann avait-il annoncé 45 o/o mais, de loin, ce rendement n'a été retrouvé par aucun des auteurs qui ont reproduit la technique; il ne faut pas compter sur plus de 20 o/o par la méthode de Pechmann.

tive par chromatographie, et j'ai pu ainsi montrer que les colorants autrefois décrits comme orangés sont en réalité des mélanges où prédominent des colorants jaunes.

En restant dans le cadre général de l'isomérisie, j'ai abordé la comparaison du colorant de Pechmann avec un colorant, dit de Kugel, que certains auteurs tenaient pour isomère du précédent. Une étude chimique et spectrographique des deux corps m'a permis d'établir leur identité, et de limiter par là le domaine des isomères à envisager, point capital pour atteindre les formules.

Il a encore été consacré une série d'essais à l'étude de l'action des alcalis sur les colorants rouge et jaune. Le mécanisme de cette action a été mis en évidence. Il m'a été possible de montrer que les conditions opératoires sont déterminantes pour l'obtention de tel ou tel acide connu. Il en est résulté des techniques de préparation détaillées. En définitive, il a été apporté quelques clartés dans un ensemble complexe de réactions où des faits bien établis côtoyaient dangereusement des incertitudes et même des contradictions.

La conduite générale de ce travail a été orientée vers la détermination des constitutions. Je me suis surtout attaché à coordonner les faits anciens, nouveaux ou rectifiés, en vue de former une base solide pour les raisonnements qui ont guidé le choix d'un système de structures. Néanmoins, malgré l'ensemble cohérent d'arguments que je crois avoir réussi à mettre sur pied, je ne me sens pas autorisé à présenter comme irrévocablement arrêtées les constitutions admises. En raison de la difficulté du sujet et des inconvénients des changements réitérés de formules, il me semble préférable de laisser à un travail ultérieur la confirmation et, comme je l'espère, l'adoption définitive de mes conclusions.

Voici maintenant, très brièvement esquissé, le plan du présent travail ; il comprend quatre chapitres :

Chapitre premier. — Historique de la question et discussion des résultats antérieurs.

Chapitre II. — Il comprend trois parties : la première, consacrée à l'étude générale de l'isomérisation en relation avec la symétrie de la structure, est divisée en quatre paragraphes : 1^o Recherche de nouvelles conditions d'isomérisation et principe d'une synthèse inédite des colorants de Pechmann ; 2^o synthèse de quelques matières premières ; 3^o étude expérimentale de la réaction ; 4^o description de nouveaux colorants.

La deuxième partie est consacrée à l'isomérisation des colorants de Kugel et de Pechmann.

La troisième partie traite de l'isomérisation des colorants jaunes.

Chapitre III. — Relations entre les colorants et les acides qui en dérivent (attaque alcaline).

Chapitre IV. — Etude spéciale des constitutions du colorant de Pechmann et des corps apparentés.

Ce m'est un devoir particulièrement agréable que de dire ici tout ce que je dois à mon Maître, le Professeur Ch. Dufraisse. C'est d'abord grâce à son enseignement oral à l'Ecole de Physique et de Chimie que j'ai pris goût à la Chimie organique, et c'est ensuite à ses côtés, au laboratoire de Chimie organique du Collège de France, que j'ai acquis la pratique des manipulations, en profitant de sa grande expérience et de sa profonde érudition. Enfin, par les avis éclairés et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer, j'ai pu mener à bien l'étude entreprise. Aussi je désire lui exprimer ici toute ma dévouée gratitude et lui certifier que les années que j'ai passées sous son amicale direction constitueront pour moi le souvenir le plus cher de ma carrière de chercheur.

M. le Professeur M. Delépine, Membre de l'Institut, m'a fait l'honneur de présenter à l'Académie des Sciences les notes qui ont marqué les diverses étapes du présent travail.

Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance, tant pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes travaux que pour la large hospitalité qu'il m'a accordée dans son laboratoire.

Cette recherche a été poursuivie en partie au Collège de France, en partie à l'Ecole de Physique et de Chimie. Je remercie M. P. Langevin, Directeur de l'Ecole, Membre de l'Institut, pour les crédits spéciaux qu'il a pu me faire allouer et je remercie MM. A. Lepape, Professeur, et H. Perpérot, Chef de Travaux, pour les facilités qu'ils m'ont accordées.

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA CHIMIE DU COLORANT DE PECHMANN. ÉTUDE CRITIQUE DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS

La chimie des colorants de Pechmann présente divers aspects qu'il est bon de rappeler dès maintenant, avant d'entreprendre la description de nouvelles expériences. Ce chapitre consacré uniquement à l'historique de la question comprendra deux paragraphes : l'un concernera le rappel des préparations et la mise au point de nos connaissances sur la structure, l'autre l'étude de l'action de la potasse alcoolique, action très importante, mais qui a cependant donné lieu aux conclusions les plus incertaines.

I^{er} PARAGRAPHE

Synthèses et constitution

I. — Les trois synthèses des colorants de Pechmann.

1^o *Réaction de Pechmann proprement dite.* — Elle consiste à déshydrater un acide aroylacrylique $Ar - CO - CH = CH - CO^2H$. Le meilleur agent de déshydratation est l'anhydride acétique à l'ébullition. V. Pechmann (1) obtint ainsi, pour la première fois, à partir de l'acide β -benzoylacrylique $C^6H^5 - CO - CH = CH - CO^2H$, le colorant type qui depuis porte son nom. D'autres auteurs ont étudié la réaction : Kozniewski et Marchlewski (2) se sont adressés aux acides homologues et ont décrit les colorants correspondants ; Bogert et Ritter (3) (4) ont signalé des particularités sur lesquelles je reviendrai.

2° *Réaction de Kugel.* — L'oxydation de la γ -phényl- Δ^5 cro-
tolactone $C^6H^5 - C \equiv CH - CH^2 - CO$ par le chlorure fer-

$$\left[\text{O} \right]$$

rique en solution alcoolique a permis à Kugel (5) de préparer un colorant auquel depuis Bogert et Ritter (6) ont fait jouer le rôle d'isomère du colorant de Pechmann.

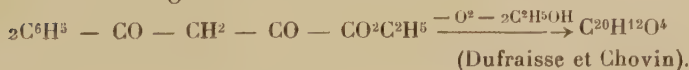
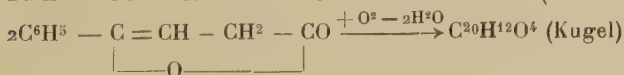
3° *Réaction de Dufraisse et Chovin.* — Le benzoylpyruvate d'éthyle $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5$, traité par Cl^5P puis par une cétone quelconque, subit une auto-réduction qui aboutit au colorant de Pechmann (7) (8). Cette réaction est la moins facile à conduire et donne des rendements inférieurs aux précédentes.

Au demeurant, le colorant de Pechmann ne se forme pas avec des rendements élevés : v. Pechmann indique 45 o/o, mais ce chiffre n'a jamais pu être confirmé et les auteurs qui ont eu l'occasion de reproduire la réaction ne mentionnent que 20 o/o au plus. Le rendement de la réaction de Kugel est de 10 o/o seulement, et celui de la synthèse de Dufraisse et Chovin ne dépasse pas 6 à 7 o/o.

II. — Particularités de structure du colorant de Pechmann.

1° *Ce que l'on sait de la constitution du colorant.*

a) L'analyse élémentaire conduit à la formule $(C^5H^3O)^n$. L'ébulliométrie, due à Kugel (9), assigne à n la valeur 4. La formule du colorant est donc $C^{20}H^{12}O^4$ et il en résulte que les trois synthèses actuellement connues procèdent par doublement :



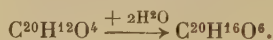
b) Par oxydation chromique, on n'a jamais isolé que de l'acide benzoïque sans trace d'acide phtalique (10) (11) : c'est dire que le groupe phényle présent dans chacune des matières premières conserve son individualité dans le colorant final. Il ne participe sûrement pas à l'édification de la molécule du colorant par l'intermédiaire d'un de ses hydrogènes en ortho, comme c'est le cas, par exemple, pour la synthèse de l'antraquinone à partir de l'acide *o*-benzoylbenzoïque. Puisque deux molécules de matière première prennent part à la synthèse, on peut affirmer que, dans le colorant, deux groupes phényles jouent par rapport au chromophore le rôle de substituants monovalents. On a donc la possibilité de caractériser dans la formule brute $C^{20}H^{12}O^4$, deux parties distinctes, constituées, l'une par les deux phényles, l'autre par le chromophore — $[C^8H^2O^4]$ — :



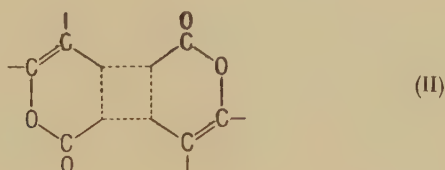
Il en résulte que les colorants homologues obtenus soit par Kozniewski et Marchlewski (2), soit par Bogert et ses collaborateurs (12) (13), à partir de matières premières dans lesquelles le phényle est remplacé par un aryle, sont du même type que le colorant de Pechmann simple, mais possèdent deux substituants arylés égaux :



c) Les réactions d'hydrolyse démontrent la présence, dans la molécule du colorant, de deux fonctions lactones : c'est ainsi que la fixation de deux molécules d'eau, par l'intermédiaire des alcalis, conduit à la formation d'un diacide :



Mais on ne possède aucun renseignement sur la nature des cycles lactoniques, les différentes réactions pouvant s'interpréter également bien en s'adressant à telle ou telle hypothèse. Donc, en dehors du premier développement partiel (I) de la formule $C^{20}H^{12}O^4$, on peut en imaginer un second (II)



dans lequel on met en évidence, sans pouvoir préciser leurs relations, les deux cycles lactoniques. Cette constatation écarte la formule de dibenzoyl-*p*.benzoquinone proposée par Kozniewski et Marchlewski (2).

2° *Ce que l'on ignore de la constitution du colorant.* — En dehors des trois points précisés plus haut, on ne sait rien d'autre sur la structure du colorant. En particulier, les auteurs qui se sont préoccupé de régler sa constitution ont tous admis, peut-être avec raison puisque les synthèses procèdent par doublement, mais cependant sans apporter de preuve expérimentale directe, que le chromophore est symétriquement construit. Or, il n'est pas interdit de songer aux structures dépourvues de symétrie : j'ai même fait connaître, dans un travail en collaboration avec Ch. Dufraisse (14), une formule sans symétrie que l'on n'a aucune raison d'écarter *a priori*.

Certes, les directions dans lesquelles doit s'orienter la recherche de la constitution sont grandement restreintes par les jalons déjà posés. Mais le problème se complique du fait d'une isomérisie signalée par Bogert et Ritter (5) (6). Selon ces auteurs, le colorant de Pechmann serait différent du colorant préparé par Kugel et qui résulte, comme l'on sait, de l'oxydation de la γ -phényl- Δ^8 crotolactone. L'hypothèse d'une telle isomérisie reposerait sur les deux observations suivantes :

1° Le caractère qui différencie les colorants est la forme et la couleur des cristaux : ceux du colorant de Pechmann sont des plaques microscopiques rouges à reflets mordorés, ceux de son prétendu isomère des aiguilles rouge violacé à reflets bleutés. Il n'a pas été donné de constantes physiques, telles

que point de fusion ou position des bandes d'absorption dans le spectre, qui permet de les distinguer plus sûrement.

2^o Par hydrolyse alcaline des deux colorants, on n'aboutirait pas aux mêmes acides : le colorant de Pechmann conduirait à un acide jaune, celui de Kugel à un acide blanc, isomère du précédent.

Il est à noter que, sans avoir pris parti au sujet de cette isomérisie, nous avons cependant signalé, Ch. Dufraisse et et moi-même, ne l'avoir jamais rencontrée (15). Nous ne sommes pas non plus parvenus à isoler l'acide blanc.

Ces divers points seront discutés en détail dans le chapitre consacré aux relations entre les colorants et les acides.

II^e PARAGRAPHE

Incertitudes et contradictions dans les réactions d'hydrolyse.

Parmi les actions auxquelles a été soumis le colorant de Pechmann, il en est une qui doit retenir l'attention, en raison des contradictions que l'on peut relever dans les résultats des divers auteurs. Il s'agit de l'hydrolyse alcaline. Le colorant de Pechmann, peu sensible à l'action des alcalis aqueux, est, au contraire, facilement attaqué par la potasse alcoolique.

V. Pechmann (1), le premier, mentionne la dissolution à froid du colorant dans la potasse alcoolique avec formation d'une liqueur rouge d'où un acide précipite un corps jaune. Ce corps, soluble dans les alcalis, se transforme par chauffage en présence d'anhydride acétique, en régénérant le colorant initial.

Kugel, qui selon toute vraisemblance n'a jamais eu connaissance de la publication de V. Pechmann, soumet également son colorant à l'action de la potasse alcoolique, mais sans indiquer de température de réaction (16) : il isole un sel intermédiaire cristallisé qui, après dissolution dans l'eau et attaque par un acide, conduit *uniquement* à un acide jaune

bibasique dont la composition correspond à la fixation de deux molécules d'eau sur le colorant : soit $C^{20}H^{16}O^6$. Je maintiendrai à cet acide le nom d'acide jaune dihydraté qui lui a été donné dans mon travail antérieur, pour le distinguer d'un autre acide jaune, monohydraté celui-là, dont il sera question plus loin. Sous l'influence de l'acide acétique bouillant, l'acide jaune dihydraté de Kugel perd ses deux molécules d'eau et engendre, non plus le colorant initial, mais un isomère rouge-clair.

Bogert et Ritter reprennent à leur tour l'action de la potasse alcoolique sur le colorant de Pechmann (17) : ils précisent les conditions de l'attaque et, en opérant à la température de l'ébullition de l'alcool éthylique, obtiennent le même acide jaune dihydraté; la seule différence réside en ce que l'isomère du colorant qui en dérive est cette fois orangé clair. En réalité, je montrerai dans le présent travail que ces colorants rouge clair ou orangé clair sont des mélanges variables du colorant de Pechmann et d'un isomère jaune. Je l'indique en anticipant, parce que, pour éviter les confusions je désignerai dans ce qui va suivre le corps neutre de couleur claire sous le nom de « colorant jaune ». Mais avant toute information nouvelle, on a déjà l'intuition d'une difficulté expérimentale très grande à l'obtention d'acide jaune dihydraté pur, difficulté qui a empêché les auteurs d'obtenir une substance chimiquement homogène puisque le colorant jaune a successivement été décrit comme rouge, rouge clair, orangé clair. Il était à présumer d'après cela que chacun des échantillons d'acide préparé jusqu'alors devait contenir, en proportions diverses, une impureté susceptible d'engendrer le colorant rouge. Bogert et Ritter pensent que cette impureté est précisément un acide blanc également dihydraté qu'ils isolent du produit brut de la préparation de l'acide jaune dihydraté, et dont ils expliquent la présence constante en supposant : 1° que le colorant de Pechmann renferme toujours une certaine quantité de son prétendu isomère, le colo-

rant dit de Kugel; 2° que l'acide blanc correspond au colorant de Kugel comme le jaune correspond au colorant de Pechmann.

Mais ici, une difficulté se présente : Bogert et Ritter, en traitant le colorant de Kugel, s'ils obtiennent l'acide blanc « avec un bon rendement », sans préciser davantage, le trouvent toujours accompagné de son isomère jaune. Est-ce à dire qu'à son tour le colorant de Kugel contiendrait inévitablement son prétendu isomère, le colorant de Pechmann? C'est l'hypothèse qu'émettent Bogert et Ritter sans expliquer d'une manière satisfaisante que Kugel lui-même n'ait jamais isolé l'acide blanc, lequel aurait dû se former sinon exclusivement, du moins en quantité prépondérante.

Enfin, dans un précédent travail, nous avons, Ch. Dufraisse et moi-même (18), réalisé la scission hydrolysante à froid et nous avons obtenu un nouvel acide jaune, qui ne contient qu'une seule molécule d'eau, soit $C^{20}H^{14}O^5$ et que nous avons appelé acide jaune monohydraté. Cet acide régénère par déshydratation le colorant rouge de Pechmann. Aussi pensions-nous que sa présence dans l'acide jaune dihydraté devait être tenue pour responsable de la teinte plus ou moins rouge assignée aux colorants formés en retour.

Je dois rappeler, pour terminer ce tableau de l'hydrolyse alcaline du colorant de Pechmann, trois particularités que Ch. Dufraisse et moi-même avons déjà signalées et qui n'ont pas reçu d'explication satisfaisante ou qui sont en contradiction avec certaines propositions des autres auteurs.

a) En dissolvant notre acide jaune monohydraté dans un alcali aqueux dilué, et en reprecipitant par un acide, nous avons obtenu l'acide jaune dihydraté. Il semblerait ainsi que l'ouverture du second cycle lactonique se fasse plus facilement par un alcali faible, un bicarbonate en solution aqueuse, que par un alcali fort, la potasse en solution alcoolique. C'est l'opposé de ce qui se passe ordinairement et c'est invraisemblable.

b) Nous avons signalé qu'à côté de l'acide monohydraté,

sans qu'on puisse en soupçonner la cause, il se faisait, parfois même exclusivement, le produit désigné alors sous le nom d'isomère orangé. On ne comprenait pas que ce corps, qui ne se formait qu'aux dépens de l'acide jaune dihydraté, pût être présent dans le produit final d'une réaction qui, par ailleurs, ne donne pas trace de cet acide.

c) Bogert et Ritter ont étudié l'attaque du colorant jaune par la potasse alcoolique; ils ont obtenu, à chaud, l'acide jaune dihydraté. Nous avons repris la même réaction, mais nous n'avons recueilli, à froid comme à chaud, que notre acide monohydraté. Il y a là une divergence d'opinion d'autant plus curieuse qu'en fait, ainsi que je le montrerai, nous aurions dû obtenir non seulement l'acide monohydraté, mais aussi les deux acides dihydratés blanc et jaune. Cette particularité tient au fait que Bogert et Ritter avaient adopté un mode de traitement rationnel du sel potassique résultant de l'attaque, et que nous-mêmes en avons adopté un autre, non moins rationnel, mais cependant différent, à notre insu, du précédent. C'est précisément là que résident les possibilités d'obtention des divers acides; mais aucun auteur n'avait soupçonné à l'époque la complexité des réactions que comporte cette simple action des alcalis : c'est pourquoi nul n'avait supposé jusqu'ici qu'une variante apparemment négligeable de la technique était capable de bouleverser le résultat final.

Je me propose justement de montrer comment il faut préciser les conditions de travail pour que disparaissent des contradictions qui, pour la théorie, sont présentement irréductibles.

Tableau récapitulatif de l'hydrolyse alcaline. — L'ensemble des résultats acquis par les différents auteurs, principalement Kugel, Bogert et Ritter, Dufraisse et moi-même, a été rassemblé dans un tableau récapitulatif. Les noms des divers produits y sont entourés d'un rectangle, et dans les cercles sont indiquées les réactions permettant de passer d'un produit à un autre.

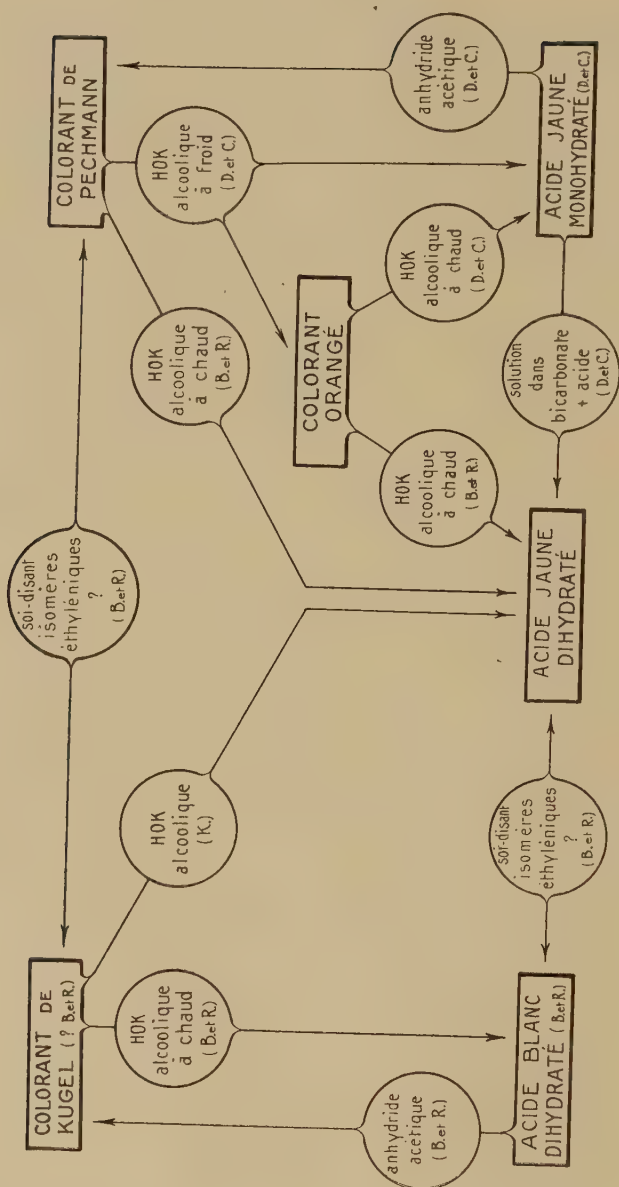


Tableau I

CHAPITRE II

L'ISOMÉRIE EN RELATION AVEC LA STRUCTURE DES COLORANTS DE PECHMANN

GÉNÉRALITÉS

Il n'entre pas dans mes intentions d'étudier, dans le présent chapitre, toutes les isoméries auxquelles la formule $C^{20}H^{12}O^4$ peut donner lieu. En la détaillant ainsi qu'il a été dit dans la partie historique : $C^6H^5 - [C^8H^2O^4] - C^6H^5$ et en portant seulement son attention sur le chromophore $-[C^8H^2O^4]-$ on peut voir qu'il contient deux atomes d'hydrogène dont on sait qu'ils sont directement liés aux atomes de carbone (le colorant de Pechmann ne comporte pas d'hydrogènes mobiles). Il n'est pas impossible d'imaginer une permutation entre un de ces atomes d'hydrogène et un groupe phényle : on aurait là une première isomérie ; il n'est pas évident que le colorant qui s'obtiendrait en permutant l'autre atome d'hydrogène avec l'autre groupe phényle, soit identique au précédent : on aurait là une deuxième isomérie. Enfin une troisième isomérie résulterait de la permutation des deux atomes d'hydrogène avec les deux groupes phényles.

L'étude de ces cas particuliers n'apporterait guère d'éléments nouveaux à la solution du problème de la structure du chromophore ; tout au plus pourrait-on en déduire l'influence qu'exerce sur la couleur du composé la place des substituants de ce chromophore.

Il n'en est pas de même pour les autres isoméries déjà

signalées, et dont l'importance est extrêmement grande pour l'établissement de la constitution : l'une a été tenue par Bogert et Ritter comme se rattachant à la classe des composés éthyléniques ; l'autre, connue depuis très longtemps, doit correspondre à un bouleversement radical de l'édifice chromophorique puisque la couleur du composé passe du rouge au jaune. Aussi peut-on espérer que la recherche systématique des propriétés qui dépendent de tout changement dans la constitution est de nature à jeter quelque lumière là où, pour l'instant, tout n'est qu'obscurité.

Mais j'ai rappelé dans l'exposé des travaux antérieurs, et c'est ici le lieu d'y revenir, que la constitution du colorant ne pourra être élucidée tant que son degré de symétrie ne sera pas fixé avec certitude. Or, on ne possède aucune information relativement à cette symétrie.

Je vais donc exposer, dans la première partie du présent chapitre, le moyen par lequel je suis parvenu à établir le premier argument expérimental positif en faveur d'une constitution symétrique du chromophore des colorants de Pechmann. Je poursuivrai par l'étude de la prétendue isomérisation des colorants de Pechmann et de Kugel et je terminerai par quelques considérations sur l'isomérisation des colorants jaunes et rouges.

PREMIÈRE PARTIE

L'isomérisation en relation avec la symétrie de la structure

1^{er} PARAGRAPHE

Nouvelle synthèse des colorants de Pechmann

Un renseignement explicite sur le degré de symétrie de la structure peut être tiré de la synthèse de colorants du type $Ar_1 - [C^6H^2O^4] - Ar_2$, dans lesquels le chromophore

échangerait ses valences non plus avec des aryles égaux, mais avec des aryles différents Ar_1 et Ar_2 .

Représentons en effet le chromophore $— [C^8H^2O^4] —$ avec la même orientation dans les formules qui vont suivre et permutons les aryles : on aura un second colorant $Ar_2 — [C^8H^2O^4] — Ar_1$, qui ne sera pas forcément identique au précédent.

¹⁰ Si les deux colorants sont identiques, on peut affirmer que le chromophore est symétriquement construit. Pour le démontrer, on peut tout d'abord superposer les deux molécules semblables : tous leurs éléments coïncident. Puis on peut, autour d'un axe convenablement choisi, faire tourner l'une des molécules de 180° de telle sorte qu'après la rotation les valences qui relient le chromophore aux aryles aient échangé leurs places :



Mais la formule du colorant II peut s'écrire aussi :



où le chromophore est représenté avec la même orientation que dans I : c'est dire que dans II le chromophore a tourné de 180° par rapport à III.

On peut donc superposer les formules II et III de manière à en faire coïncider tous les éléments. Le chromophore, en particulier, coïncidera avec lui-même. Il est donc symétrique par rapport à un axe.

Il est nécessaire de remarquer, au sujet de cette démonstration, qu'on peut trouver parfois plus d'un axe pour effectuer la rotation, puisque la seule condition exprimée est que les valences chromophore-aryle échangent leurs places. On en trouvera deux par exemple lorsque ces valences sont dans le prolongement l'une de l'autre. L'un des axes n'amènera pas nécessairement la molécule en coïncidence avec elle-même ; mais l'autre remplira alors certainement les conditions requises.

2° Si les deux colorants étaient différents, on ne pourrait pas affirmer que la structure fût obligatoirement dépourvue de symétrie. Des isoméries d'autre nature peuvent intervenir, telle l'isométrie éthylénique, que Bogert et Ritter invoquent justement dans des circonstances qui seront examinées plus loin. Une synthèse donnerait l'isomère *cis* par exemple, l'autre, après permutation des aryles, le *trans*. Dans ce cas, la structure du chromophore peut encore être symétrique sans que les deux colorants soient identiques.

En conclusion, on voit que, sans résoudre entièrement le problème de la constitution du chromophore des colorants de Pechmann, une synthèse de composés du type $\text{Ar}_1 - [\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^4] - \text{Ar}_2$ et $\text{Ar}_2 - [\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^4] - \text{Ar}_1$, apporterait des précisions intéressantes sur le degré de symétrie de la structure. Les renseignements que l'on pourra tirer de la comparaison de couples de colorants seront de deux natures selon l'identité ou la non-identité des colorants de chaque couple. En ce qui regarde la symétrie de la structure, la preuve expérimentale sera positive dans le premier cas, négative dans le second. De toute manière, on aboutira à une réduction du nombre des formules à envisager.

Principe de la nouvelle synthèse. — On pourrait songer, pour parvenir aux colorants cherchés, à reproduire la préparation ordinaire, mais en s'adressant à un mélange de deux acides aroylacryliques différents $\text{Ar}_1 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$ et $\text{Ar}_2 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}^2\text{H}$. On pourrait, de même, oxyder un mélange de deux lactones d'acides aroylpropioniques.

Mais il se ferait, en outre des deux isomères :



éventuellement attendus, les deux colorants à substituants semblables



soit en tout 4 colorants. Les difficultés de séparation d'un tel

mélange apparaissent comme pratiquement insurmontables. On verra en effet par la suite qu'il est déjà extrêmement pénible de purifier un colorant contenant seulement 10 o/o d'un colorant homologue. De plus, en supposant qu'on parvint à séparer les divers produits de la réaction, on ne serait jamais sûr que les deux colorants à substituants dissemblables se forment simultanément: si l'on n'en isolait qu'un, on ne serait pas en droit de conclure que l'autre n'existe pas: il aurait pu ne pas s'être formé du tout ou en proportions trop faibles pour en permettre l'extraction.

Ces objections au principe d'une synthèse en elle-même simple, mais offrant dans la suite du traitement trop de difficultés, m'ont amené à rechercher un mode de formation des colorants de Pechmann permettant d'obtenir à volonté et sans discussion possible, l'un ou l'autre des colorants à substituants inégaux Ar_1 et Ar_2 .

C'est en comparant les trois principaux modes d'obtention actuellement connus que j'ai pu résoudre le problème ainsi posé (19).

Il est commode, pour ce qui va suivre, de définir le degré d'oxydation d'une molécule organique⁽¹⁾, compté à partir du carbure saturé ayant même squelette carboné: c'est l'ensemble des liaisons simples $C-O$ que l'on peut dénombrer dans la molécule, augmenté d'une unité par liaison éthylénique et de 2 unités par liaison acétylénique: ainsi, par rapport au phénylbutane, le benzoylpropane $C^6H^5-CO-CH^2-CH^2-CH^3$ est de degré 2, le benzoylpropène, $C^6H^5-CO-CH=CH-CH^3$ de degré 3, l'acide γ -phénylbutyrique $C^6H^5-CH^2-CH^2-CH^2-CO^2H$ de degré 3, et l'acide benzoylacrylique $C^6H^5-CO-CH=CH-CO^2H$ de degré 6. L'enlèvement de H^2O aux dépens d'une même molécule laisse inchangé son degré d'oxydation.

(1) J'emprunte la forme de cette notion de degré d'oxydation au cours de Chimie organique professé à l'Ecole de Physique et de Chimie par M. Ch. Dufraisse. Elle est très utile dans les raisonnements et peut rendre de grands services pour la compréhension des réactions.

D'après cette définition, la réaction de v. Pechmann consiste à condenser, par simple déshydratation, deux molécules d'une matière première de degré 6, par rapport au phénylbutane.

La synthèse de Kugel s'adresse à une matière première moins oxydée la lactone de l'acide benzoylpropionique

$$\text{C}^6\text{H}^5 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CO}, \text{ de même degré que cet acide,}$$

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}$$

c'est-à-dire 5 par rapport au phénylbutane, puisqu'on passe de l'une à l'autre par fixation de H^2O , donc sans oxydation ni réduction. Pour aboutir au colorant, il est nécessaire d'oxyder ladite lactone.

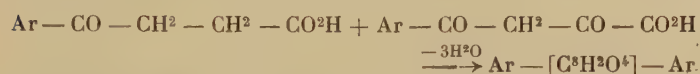
Enfin nous avons observé, Ch. Dufraisse et moi-même, l'autoréduction de l'esther éthylique de l'acide benzoylpyruvique, $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$, de degré 7 par rapport au phénylbutane. Ces deux dernières synthèses opposent deux molécules identiques de degré différent de 6, soit 5 (Kugel) ou 7 (Dufraisse et Chovin).

Je me suis alors demandé si la condensation de deux molécules différentes, dérivées toutes deux du phénylbutane, l'une de degré 5, l'autre de degré 7, ne conduirait pas au même résultat que la condensation de deux molécules identiques de degré 6. Naturellement il a fallu choisir les matières premières, car si l'acide β -benzoylpropionique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ est de degré 5, les acides isomères qui en diffèrent par la position du carbonyle cétonique, tels que les acides γ -phényl- α -cétobutyrique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ et γ phényl β cétobutyrique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO}^2\text{H}$ sont également de degré 5, et il est évident que seul, un de ces trois acides ou un de leurs dérivés, est susceptible de conduire au colorant de Pechmann, en l'opposant à l'une seulement des matières premières de degré 7 telle que l'acide benzoylpyruvique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ ou les acides γ -phényl- α,β -dicétobutyrique $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CO} - \text{CO}^2\text{H}$ on

γ -phényl- β - γ -dicétobutyrique, $C^6H^5-CO-CO-CH^2-CO^2H$, ou leurs dérivés.

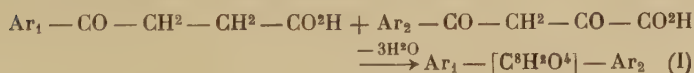
Il est juste de dire que les constitutions déjà envisagées pour le colorant de Pechmann, malgré qu'il faille les considérer comme incertaines, peuvent néanmoins guider le choix des matières premières à essayer. En fait, il faut s'adresser aux acides aroylpropionique $Ar-CO-CH^2-CH^2-CO^2H$ et aroylpyruvique $Ar-CO-CH^2-CO-CO^2H$ ou à leurs dérivés, lactones ou esters.

Les résultats les plus nets et les plus simples ont été obtenus en condensant les acides eux-mêmes, selon le schéma suivant :

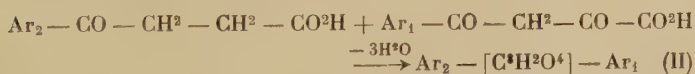


En choisissant pour l'aryle Ar , successivement phényle, p -tolyle, β -naphtyle, j'ai pu retrouver les colorants de Pechmann à substituants semblables déjà connus. Avec $Ar=p$ -bromophényle, j'ai pu préparer un colorant nouveau.

Ce procédé de synthèse présente une caractéristique essentielle : il ne procède pas, comme les précédents, par accolement de molécules ou tronçons de molécules identiques : donc, l'emploi, comme matières premières, d'acides porteurs de radicaux arylés différents permet d'aboutir sans ambiguïté aux couples de colorants à substituants dissemblables dont je me proposais précisément d'effectuer la synthèse. En effet, on peut faire une première condensation :



puis on peut permuter les aroles dans les acides de départ et faire à nouveau la synthèse :



On obtiendra ainsi un colorant dans lequel on peut affir-

mer que les aryles substituants du chromophore ont, par rapport au précédent, échangé leurs places.

C'est, en définitive, la solution du problème que j'avais abordé pour tenter d'élucider la question du degré de symétrie du chromophore des colorants de Pechmann. J'ai pu préparer, par cette réaction, six couples de colorants à substituants dissemblables.

Les colorants de chaque couple ont été trouvés identiques. Il en résulte que le chromophore présente une symétrie certaine et que les formules sans symétrie sont à rejeter définitivement. Il faut voir dans ces expériences le premier argument positif permettant d'être catégorique à ce sujet.

Mais c'est le seul renseignement que l'on peut tirer de la synthèse en ce qui regarde la structure des colorants de Pechmann. En particulier le genre de symétrie du chromophore n'est pas défini, et pas davantage sa constitution. Je montrerai en effet, dans le dernier chapitre que l'on peut, sur le papier, disposer les formules des corps réagissants de plusieurs manières : selon la disposition, on peut aboutir, pour le colorant, à plusieurs constitutions. Seules quelques particularités de réaction permettront peut-être de faire un choix.

Avant d'aborder les modalités de la réaction et ses variantes, je vais consacrer un court chapitre à la préparation des matières premières non encore décrites dont j'ai eu besoin pour réaliser la synthèse de 7 colorants de Pechmann nouveaux. Je poursuivrai par quelques remarques sur la méthode d'enregistrement photographique automatique des spectres d'absorption de Ch. Dufraisse et J. Houpillart à laquelle j'ai eu recours pour des identifications de colorants.

II^e PARAGRAPHE

A. — Préparation de quelques matières premières.

La nouvelle synthèse consiste à condenser un acide aroylpropionique sur un acide aroylpyruvique. Les variantes uti-

lisent à la place de ces acides des dérivés de même degré d'oxydation, tels que lactones, esters, etc... Il m'a fallu préparer un certain nombre de ces produits, les uns étant connus, les autres ne l'étant pas. Je ne mentionnerai dans cette étude, parmi les matières premières déjà connues, que celles pour lesquelles j'ai pu améliorer la technique de préparation.

I. — Acides aroylpyruviques et esters.

a) *Acide benzoylpyruvique* : $C^{10}H^8O^4$
ou $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - CO^2H$.

Il résulte de la condensation, à la température d'ébullition de l'alcool éthylique absolu, d'une molécule d'oxalate d'éthyle et d'une molécule d'acétophénone, en présence de deux molécules d'éthylate de sodium. Cette préparation est due à Brömme et Claisen (20).

Le seul point sur lequel il est nécessaire d'insister est le suivant : le sel de sodium qui se précipite est très difficile à séparer des eaux-mères par filtration, en raison de son état gélatineux. Le mieux est de recourir à la presse. Lorsque toutes les huiles en ont été exprimées, on le laisse sécher à l'air, puis on le pulvérise aussi finement que possible ; il est bon de tamiser la poudre obtenue. Sa dissolution dans l'eau distillée est alors très rapide et il est inutile de prendre des précautions spéciales, telles que maintien de la température à 0° .

b) *Benzoylpyruvate d'éthyle* : $C^{12}H^{12}O^4$
ou $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - CO^2C^2H^5$.

La remarque relative au sel de sodium de l'acide libre s'applique ici. C'est la seule modification qu'il y ait lieu d'apporter à la technique de Beyer et Claisen (21).

c) *Acide p. toluylpyruvique* : $C^{11}H^{10}O^4$
 ou $CH^3 - C^6H^4 - CO - CH^2 - CO - CO^2H$.

La préparation de cet acide est calquée identiquement sur celle de l'acide benzoylpyruvique, en employant la *p*-tolyl-méthylcétone au lieu de l'acétophénone.

C'est un produit jaune pâle recristallisant bien de ses solutions dans l'alcool et le toluène. Il fond instantanément au bloc avec décomposition à 143° .

Analyse. — Titrimétrie : Subst., 0,1154 ; soude 0,106 N, 10 cm³ 5. Masse équivalente : trouvée : 103,6 ; calculée en tenant compte de la forme énolique salifiable : 103.

d) *p. toluylpyruvate d'éthyle* : $C^{13}H^{14}O^4$
 ou $CH^3 - C^6H^4 - CO - CH^2 - CO - CO^2 - C^2H^5$.

Cet ester s'obtient comme le benzoylpyruvate d'éthyle, en remplaçant l'acétophénone par la *p*-toluylméthylcétone. C'est un produit jaune pâle, très soluble dans la plupart des solvants organiques, que l'on peut purifier par recristallisation dans l'alcool. Il fond, au bain d'acide à $40^{\circ}5-41^{\circ}$.

Le mélange du benzolpyruvate d'éthyle (F. : $39^{\circ}5$) et du *p*-toluylpyruvate d'éthyle (F. : 41°) est liquide à la température ordinaire.

Analyse. — Subst., 4,830 ; CO², 11,820 ; H²O, 2,600. Trouvé o/o : C, 66,73 ; H, 6,023. Calculé pour $C^{13}H^{14}O^4$: C, 66,63 ; H, 6,028.

e) *Acide p-bromobenzoylpyruvique* : $C^{10}H^7O^4Br$
 ou $Br - C^6H^4 - CO - CH^2 - CO - CO^2H$.

La préparation de cet acide présente une particularité qui permet une simplification importante de la technique : lorsqu'on verse dans l'éthylate de sodium chaud le mélange d'oxalate d'éthyle et de *p*-bromophénylméthylcétone, le sel de sodium, résultant de la condensation, précipite immédia-

tement. On maintient l'ébullition une demi-heure et après refroidissement, on ajoute de l'éther anhydre, puis on filtre le précipité grenu (et non plus gélatineux) qui s'est déposé.

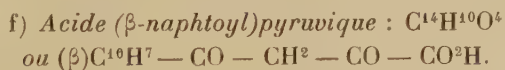
Après dessiccation et porphyrisation, le sel obtenu est jeté dans l'eau (1 litre d'eau distillée froide pour 5 g. de sel). Il reste, après agitation, un insoluble qu'on sépare. On précipite l'acide *p*-bromobenzoylpyruvique du filtrat par l'acide chlorhydrique dilué.

Le sel insoluble qu'on a recueilli d'autre part est à nouveau finement pulvérisé et mis à digérer pendant plusieurs heures avec une forte proportion d'eau distillée. Il s'en dissout à la longue une faible quantité. On peut, par acidification, précipiter du filtrat un produit, différent de l'acide *p*-bromobenzoylpyruvique, fondant, après recristallisation dans le toluène, à 250° au bloc. L'étude de ce composé n'a pas été poursuivie.

L'acide *p*-bromobenzoylpyruvique brut est d'abord recristallisé dans l'eau en présence de noir animal (1 litre d'eau distillée pour 3 g. d'acide) puis deux fois dans l'alcool. On doit le sécher sous vide une heure à 100° car il retient de l'alcool. La pesée révèle une perte de poids de 10,44 o/o alors qu'une molécule d'alcool par molécule d'acide correspondrait à une proportion de 14,51 o/o.

Après dessiccation, l'acide fond au bloc à 180°.

Analyse. — Titrimétrie : acide, 0 g. 1625 ; soude, 0,106 N, 11 cm³ 2. Masse équivalente : trouvée : 136,7 ; calculée en tenant compte de la forme éolique salifiable : 271 : 2 = 135,5.



La préparation de cet acide se conduit comme la précédente, le sel résultant de la condensation de l'oxalate d'éthyle et de la β-naphtylméthylcétone étant facilement filtrable. Il n'a pas été observé de produit secondaire.

L'acide (β -naphtoyl)pyruvique est un produit jaune que l'on peut facilement purifier par recristallisation dans le benzène et le toluène. Il fond au bloc à 177°.

Analyse. — Subst., 5,011; CO², 12,730; H²O, 1,840. Trouvé o/o : C, 69,28; H, 4,10. Calculé pour C¹⁴H¹⁰O⁴ : C, 69,39; H, 4,16.

II. — Acides aroylpropioniques et dérivés, esters, lactones, etc...

a) *Acides β -benzoyl)-, β (p. toluy)-
et β (β' naphtoyl)propioniques :*
Ar—CO—CH²—CH²—CO²H.

Ces trois acides ont été préparés en suivant les techniques que l'on trouve dans la littérature (22, 23, 24) par condensation en présence de chlorure d'aluminium de l'anhydride succinique sur les carbures correspondants.

Ces acides se purifient par une première cristallisation dans l'eau en présence de noir animal. Ce traitement suffit pour éloigner les résines et l'acide succinique régénéré. On termine la purification par une ou deux recristallisations dans le toluène.

b) *Benzoylpropionate d'éthyle* : C¹²H¹⁴O³
ou C⁶H⁵—CO—CH²—CH²—CO²C²H⁵.

Il s'obtient très simplement par éthérification de l'acide libre sous l'influence de l'acide sulfurique (25).

c) *Lactone de l'acide β benzoylpropionique* : C¹⁰H⁸O²
ou C⁶H⁵—C=CH—CH²—CO.

$$\begin{array}{c} | \\ \text{-----O-----} \\ | \end{array}$$

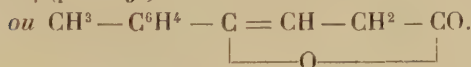
J'ai pu améliorer notablement le rendement de la prépara-

tion de la γ -phényl- Δ^{β} crotolactone (26) en opérant de la manière suivante : On chauffe sous courant de CO_2 , dans un ballon surmonté d'une colonne Vigreux, 10 g. d'acide β benzoylpropionique et un excès, soit 30 cm³, d'anhydride acétique. On règle la température du bain d'huile (170° environ) de manière à distiller en 25-30 minutes au plus, l'acide acétique formé au début, et l'anhydride en excès sur la fin. On arrête l'opération lorsque le distillat, recueilli dans une éprouvette graduée, accuse un volume égal aux trois-quarts du volume de l'anhydride initialement introduit. La lactone cristallise par refroidissement. On l'essore à fond sur Büchner et on la purifie par trois recristallisations dans l'alcool et deux dans le benzène.

Par cette méthode, le rendement en lactone *pure* atteint 40 o/o alors qu'il était au plus égal à 20 o/o dans le procédé de Kugel. La préparation de la lactone s'accompagne de la formation d'une petite quantité de colorant de Pechmann.

d) *Lactone de l'acide β (p-toluy)propionique*

ou γ -(p-toluy)- Δ^{β} crotolactone : $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$

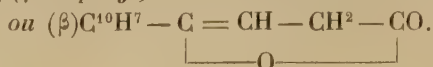


Préparée et purifiée dans les mêmes conditions que celles qui viennent d'être indiquées pour la phénylcrotolactone, la lactone de l'acide β (p-toluy)propionique se présente sous la forme d'un produit blanc fondant au bain d'acide à 110°-111°. La purification permet de recueillir une certaine quantité de colorant diméthylé.

Analyse. — Subst., 4,851 ; CO_2 , 13,500 ; H^2O , 2,520. Trouvé o/o : C, 75,89 ; H, 5,81. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^2$: C, 75,83 ; H, 5,79.

e) *Lactone de l'acide β (β' -naphthoyl)propionique*

ou γ -(β' -naphthyl)- Δ^3 crotolactone : $C^{14}H^{10}O^2$



Il est impossible de l'obtenir à l'état pur en raison de sa trop facile transformation en le colorant correspondant (β) $C^{10}H^7 - [C^8H^2O^4] - C^{10}H^7(\beta)$: la simple dissolution dans l'alcool méthylique chaud en provoque la formation en quantité notable. Elle n'est pas entraînable à la vapeur, comme le sont les deux lactones précédentes.

f) *Acide β (*p*-bromobenzoyl)propionique : $C^{10}H^9O^3Br$*

ou $Br - C^6H^4 - CO - CH^2 - CH^2 - CO^2H$.

On ne trouve dans la littérature, relativement à cet acide, que des modes de formation par dégradation de molécules plus compliquées, ne s'adaptant pas à la préparation proprement dite.

J'ai pu obtenir l'acide β (*p*-bromobenzoyl)propionique par condensation, selon la méthode de Friedel et Crafts, de l'anhydride succinique sur le bromobenzène, ce dernier produit en excès, servant de solvant. On peut opérer comme suit : On met dans un ballon muni d'un système d'agitation à garde de mercure, 10 g. d'anhydride succinique très finement pulvérisé, 20 g. de chlorure d'aluminium également bien broyé, et 30 g. de bromobenzène. La réaction débute à la température ordinaire ; on la calme au besoin en refroidissant : la masse devient visqueuse et prend une teinte rouge chaudron ; lorsque le dégagement de gaz chlorhydrique s'apaise (1 heure) on porte à la température de 70°-80° pendant 1 à 2 heures. L'agitation devient de plus en plus pénible car le mélange acquiert une grande viscosité ; de plus, sa teinte vire au noir. On arrête alors, refroidit, et

détruit le complexe par de l'eau glacée en présence d'éther. On recueille la couche étherée et extrait à l'éther la couche aqueuse. Les portions étherées sont réunies, lavées, séchées et concentrées. On ajoute du benzène, et laisse cristalliser. L'acide brut obtenu contient de l'acide succinique régénéré et des résines qui le colorent en rouge. On le purifie par une ou deux recristallisations dans l'eau bouillante, en présence de noir animal, puis par trois recristallisations dans le toluène.

L'acide β (*p*-bromobenzoyl)propionique ainsi purifié fond au bain d'acide à 145°-147°. On en recueille 7 g.

Toutes les matières premières dont les préparations viennent d'être indiquées ont été spécialement purifiées afin d'éviter la présence des isomères possibles résultant de condensations en ortho (pour les benzènes substitués) ou en α (pour le naphthalène). Ces isomères auraient en effet conduit aux colorants correspondants. En raison des difficultés de séparation, il était plus indiqué d'éviter leur formation.

B. — *Remarques sur la méthode
d'enregistrement photographique automatique
des spectres d'absorption
de Ch. Dufraisse et J. Houpillart.*

Pour identifier les colorants de chaque couple que je peux obtenir par la synthèse dont le principe vient d'être donné dans la première partie de ce chapitre, j'ai eu recours, en dehors de la comparaison des points de fusion, à celle des spectres d'absorption (27).

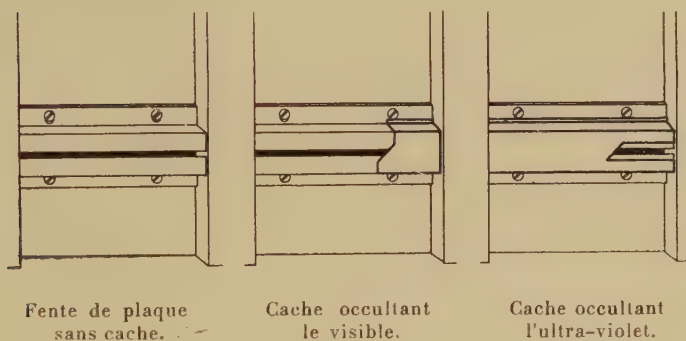
Ces spectres ont été obtenus par une méthode d'enregistrement photographique automatique dont les particularités ont été décrites tout récemment par Ch. Dufraisse et J. Houpillart (28). On dispose d'un spectrographe agencé de telle sorte que la plaque photographique se déplace devant le

spectre, parallèlement aux raies, d'un mouvement uniforme, tandis que l'épaisseur de la cuve qui contient une solution chloroformique du produit étudié augmente (ou diminue) proportionnellement. Les négatifs solvant-produit ainsi obtenus révèlent, outre l'absorption propre du produit, celles de l'optique du spectrographe et du solvant. De plus, ils sont directement sous la dépendance des irrégularités d'émission de la lampe qui sert de source lumineuse, irrégularités qui se manifestent par exemple par des variations d'énergie émise selon la fréquence des radiations. Pour annihiler toutes les influences parasites et ne conserver sur les clichés que ce qui est dû aux produits étudiés — en l'espèce les colorants de Pechmann — Ch. Dufraisse et J. Houpillart ont proposé une méthode très ingénieuse de correction qui consiste à superposer en repérage au négatif solvant-produit un diapositif d'un négatif du solvant seul, enregistré dans les mêmes conditions que celles qui avaient été choisies pour la solution. Les détails ainsi que les précautions à prendre sont rassemblés dans une publication originale (28).

Le doublet de plaques ainsi constitué peut servir à tirer des positifs sur papier. Les figures obtenues — figures de Hartley corrigées — ont la même allure que la courbe du coefficient d'absorption moléculaire en fonction de la longueur d'onde. Comme ce ne sont pas ces coefficients qui nous intéressent ici, mais bien la comparaison des spectres, j'ai pu, en suivant l'artifice de manipulation indiqué par Ch. Dufraisse et J. Houpillart, qui consiste à inverser le sens de marche de la cuve, renverser un des spectres de manière à former une figure symétrique, plus facilement comparable.

J'ai dû modifier quelque peu la technique d'enregistrement car la compensation ne donne de bons résultats que pour autant qu'aucune bande d'absorption ne se trouve dans une zone de sur- ou de sous-exposition. Or les bandes d'absorption des colorants de Pechmann dans la région visible

du spectre coïncident précisément avec les raies brillantes émises par la lampe à hydrogène qui servait de source lumineuse. J'ai alors enregistré les spectres en deux temps : l'ultra-violet avec la lampe à hydrogène en occultant le visible, et le visible avec une lampe à filament de tungstène sulvolté, en occultant l'ultra-violet. Il suffit que les deux caches placés devant la fente de plaque se raccordent exactement d'une part, et se raccordent dans une région spectrale d'absorption nulle d'autre part. Pour faciliter la manipulation j'ai construit des caches en métal qui venaient coiffer les lèvres de la fente de plaque et dont la ligne terminale de raccordement, au lieu d'être verticale, était inclinée à 45° . Cet artifice permet, pour peu que l'on étudie les temps de pose du visible et de l'ultra-violet, de faire disparaître complètement sur le papier la zone où les deux spectres viennent se rejoindre.



III^e PARAGRAPHE

Etude particulière de la réaction.

Dans la première partie de ce deuxième chapitre, j'ai exposé le principe de la nouvelle synthèse des colorants de

Pechmann. Je vais maintenant étudier dans le détail les conditions opératoires et discuter les résultats expérimentaux.

On peut aboutir à un colorant de Pechmann en condensant, ainsi qu'il a été dit, un acide aroylpropionique (ou un ester ou une lactone) sur un acide aroylpyruvique (ou un ester). Il y a donc lieu de préciser ce qui se passe lorsqu'on met en présence l'un des trois réactifs du groupe propionique avec l'un des deux du groupe pyruvique, d'où les six combinaisons suivantes :

Acide aroylpropionique	+ acide aroylpyruvique
Acide aroylpropionique	+ aroylpyruvate d'éthyle
Aroylpropionate d'éthyle	+ acide aroylpyruvique
Aroylpropionate d'éthyle	+ aroylpyruvate d'éthyle
Arylcrotolactone	+ acide aroylpyruvique
Arylcrotolactone	+ aroylpyruvate d'éthyle

Les résultats les plus nets découlant de la condensation des acides libres, les cinq autres cas seront arbitrairement considérés comme des variantes du premier.

Dans le premier cas, l'étude portera plus spécialement sur l'influence des divers facteurs dont dépend la bonne marche de l'opération, à savoir :

- a) Choix du réactif déshydratant réalisant la condensation.
- b) Etude, pour le meilleur d'entre eux, le tribromure de phosphore, de la quantité à mettre en œuvre.
- c) Influence de la présence d'un solvant neutre.
- d) Influence de la durée de chauffage et de la température atteinte.
- e) Excès de l'un des deux acides de départ.

L'étude des variantes fera apparaître, à côté du colorant rouge et pour la première fois en synthèse directe, son isomère jaune. La séparation des deux isomères fera l'objet d'un paragraphe spécial dans le chapitre consacré aux colorants jaunes.

Le chapitre se terminera enfin par la description des divers colorants dont la synthèse a pu être réalisée dès que furent fixées les conditions optima.

I. — Condensation des acides libres.

a) *Choix du réactif déshydratant.* — L'union d'une molécule d'un acide aroylpropionique et d'une molécule d'un acide aroylpyruvique s'accompagne de l'élimination de trois molécules d'eau. Le mélange équimoléculaire des deux acides, chauffé tel quel, ne montre aucune tendance à réagir. Tout au plus observe-t-on la formation d'une légère quantité du colorant correspondant au seul acide aroylpropionique. C'est là une réaction secondaire dont il faudra tenir compte.

Il est donc indispensable de « catalyser » la réaction par un réactif approprié. Ce réactif devra satisfaire aux trois conditions suivantes :

a) Il doit éliminer trois molécules d'eau : il est donc indiqué d'essayer les anhydrides et chlorures d'acides, et d'une manière plus générale, les corps qui réagissent énergiquement avec l'eau.

b) Essayé séparément sur chacun des deux acides, il ne devra catalyser ni l'autoréduction de l'acide aroylpyruvique, ni l'autoxydation de l'acide aroylpropionique.

c) Enfin le réactif cherché ne devra pas, par réaction intermédiaire, soustraire l'un des deux acides ou les deux à son action ultérieure : les réactifs alcalins qui précipitent les sels des acides seront probablement à écarter.

En fait le méthylate de sodium, l'éthylate de sodium, l'amidure de sodium, etc... ne favorisent absolument pas la condensation, malgré leur action sur l'eau.

Parmi les réactifs à caractère acide, les uns n'ont donné aucun résultat, d'autres se sont révélés d'actifs agents de condensation. Le chlorure de zinc anhydre, les acides chlo-

rhydrique et bromhydrique anhydres, l'acide sulfurique, les chlorures de thionyle et de sulfuryle, l'anhydride acétique, le chlorure d'aluminium, le pentachlorure de phosphore, l'anhydride phosphorique sont sans action.

Par contre, mention spéciale doit être faite des corps suivants, qui m'ont permis tout d'abord d'entrevoir la synthèse, puis de la perfectionner au point qu'elle se fait maintenant avec un rendement voisin de 35 o/o, rendement qui dépasse de loin ceux que l'on obtenait précédemment; le chlorure d'acétyle n'est pas très actif, ainsi d'ailleurs que l'oxychlorure de phosphore et l'acide formique. Néanmoins j'ai pu obtenir des colorants par leur emploi. Le trichlorure de phosphore est beaucoup plus intéressant, mais l'est moins cependant que le tribromure. Ce dernier corps est le « cata-

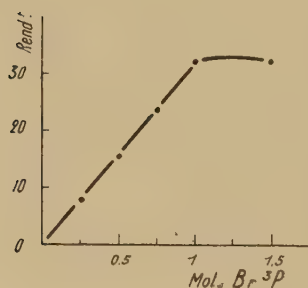


Fig. 1

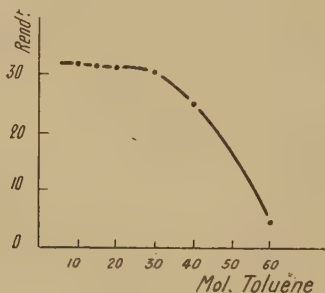


Fig. 2

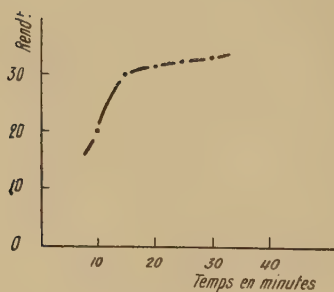


Fig. 3

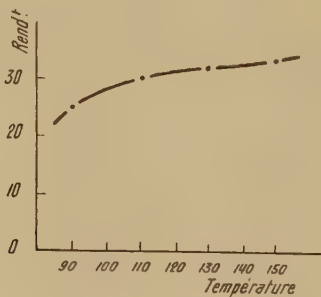


Fig. 4

lyseur » de choix pour la réaction étudiée : à part des cas spéciaux, qui seront mentionnés, c'est avec ce réactif que l'étude complète des conditions expérimentales à respecter pour la réaction principale et ses variantes a pu être poursuivie.

b) *Quantité de tribromure de phosphore à mettre en œuvre.* — Pour pouvoir caractériser l'influence de chacun des facteurs cités au début de ce paragraphe il fallait disposer d'une technique provisoire, permettant déjà l'obtention des colorants en quantité appréciable. Cette technique ressortait de nombreux essais préliminaires et se ramenait à chauffer pendant 20 minutes à 110° un mélange équimoléculaire des acides aroylpyruvique et aroylpropionique en présence d'une faible quantité de toluène et de « catalyseur ».

En laissant inchangées toutes les autres données, j'ai fait varier la quantité de tribromure de phosphore. Le résultat est remarquable : le rendement est proportionnel à la quantité de tribromure tant que celle-ci est inférieure à la théorie ($1\text{Br}^3\text{P}$ pour $3\text{H}^2\text{O}$ à éliminer, c'est-à-dire justement une molécule de Br^3P pour une molécule de chacun des deux acides). Si l'on dépasse cette proportion, le rendement reste constant (fig. 1).

Il n'y a donc aucun inconvénient à tolérer, à titre de sécurité, la présence d'un léger excès de tribromure de phosphore : on le prendra égal à 10 0/0 au plus, ce qui fait au total 1,1 molécule de Br^3P pour le mélange d'une molécule d'acide aroylpyruvique et d'une molécule d'acide aroylpropionique.

c) *Présence d'un solvant neutre.* — Les deux matières premières mélangées et chauffées avec du tribromure de phosphore en l'absence de solvant, réagissent bien, mais le colorant formé est souillé de résines peu solubles, ce qui rend sa purification malaisée. Il est intéressant d'avoir recours à un solvant. Le benzène ne permet pas de chauffer à température suffisamment élevée et le xylène a un pouvoir

dissolvant trop important : le rendement final s'en ressent, une notable quantité de colorant restant dissous dans les eaux-mères de la préparation. Le toluène, par contre, a donné d'excellents résultats.

Néanmoins il est utile d'en faire varier la quantité : si l'on en met trop peu le colorant est sale, si l'on en met en excès, le rendement est défectueux. Une proportion convenable se place aux environs de 15 à 20 molécules de toluène pour le mélange d'une molécule de chacun des deux acides : le colorant résultant est très propre et le rendement assez élevé (fig. 2).

d) *Durée de chauffage et température atteinte.* — Pour une durée de chauffage inférieure à 15 minutes, le rendement est faible. Si l'on dépasse 25 minutes il croît, mais le produit obtenu est accompagné de résines qui en rendent la purification délicate. Il est bon de s'en tenir à une durée de chauffage de 20 minutes (fig. 3).

En ce qui concerne l'influence de la température, on peut voir sur la figure 4 que le rendement croît si la température s'élève. Mais ici encore à 150° et déjà à 130° les résines font leur apparition et l'augmentation du rendement n'est qu'apparente. Il est donc recommandé de ne pas dépasser la température de 125°, ni de descendre au-dessous de 110° (fig. 4).

e) *Excès de chacun des acides de départ.* — Chauffé en présence de toluène et de Br^3P dans les conditions optima de la réaction l'acide benzoylpropionique ne subit aucune transformation suspecte, c'est-à-dire conduisant à des produits qui se retrouveraient comme impureté dans le colorant ; il y a simplement dégagement de BrH et la solution reste limpide et claire. Au contraire, l'acide benzoylpyruvique laisse déposer des substances mal définies, déliquescents, ainsi d'ailleurs qu'une faible quantité de colorant de Pechmann dont la formation est alors due à une autoréduction de la matière première. Il était donc indiqué d'essayer d'éviter cette réaction secondaire en utilisant un excès d'acide aroyl-

propionique. Un excès de 50 o/o d'acide aroylpropionique fait passer le rendement, calculé par rapport à l'acide aroylpyruvique, de 30,6 à 33,3 o/o et le colorant qui se dépose est en général très propre. On verra néanmoins que cette précaution qui paraît cependant nécessaire, entraîne parfois la formation, à titre d'impureté, du colorant correspondant à l'autoxydation de l'acide aroylpropionique. Par contre, un excès de 50 o/o d'acide aroylpyruvique fait bien monter le rendement par rapport à l'acide aroylpropionique à 36 o/o, mais le colorant obtenu est extrêmement sale.

Si l'on ajoute l'acide aroylpyruvique par petites portions le rendement est fortement abaissé.

Résumé des conditions opératoires. Technique définitive.

— Il résulte de tout ce qui précède que l'on est en mesure d'indiquer dès maintenant la technique complète d'obtention des colorants de Pechmann :

On dispose, au fond d'un large tube à essais en pyrex (diamètre 3 cm.) :

2,5/1.000 de molécule d'acide aroylpyruvique,
3,5/1.000 de molécule d'acide aroylpropionique,
5/100 de molécule de toluène (5 cm³).

On porte au bain d'huile à 120°-125° et on ajoute petit à petit

2,7/1.000 de molécule de Br³P.

Il y a un fort dégagement de BrH provoquant la formation de mousses abondantes ; il est bon d'agiter avec une baguette de verre pour éviter les débordements. D'ailleurs la réaction se calme rapidement. On arrête après 20 minutes et on refroidit sous courant d'eau.

Le tribromure de phosphore s'est transformé en acide phosphoreux qui, visqueux, enrobe les cristaux de colorant. On ajoute alors 5 cm³ d'alcool méthylique qui dissout l'acide phosphoreux et détruit le Br³P en excès et on filtre sous vide.

Le colorant est lavé sur filtre avec de l'alcool méthylique, du méthylal et de l'éther.

Il est obtenu d'emblée relativement pur, avec un rendement variant de 20 à 35 o/o suivant la nature des aryles des acides de départ.

II. — Etude des diverses variantes.

D'une manière générale le rendement est beaucoup plus faible. Il n'a jamais dépassé 13 o/o et ce chiffre est même rarement atteint. Bien souvent le colorant est accompagné de son isomère jaune à fluorescence verte, ce qui est une énorme complication en raison des difficultés de séparation. Enfin il n'est pas rare que ces deux corps se trouvent encore en présence d'un troisième, un colorant provenant directement de l'une des deux matières premières qui réagit en partie seule, pour son propre compte, soit par autoxydation s'il s'agit de l'un des réactifs du groupe propionique, soit par autoréduction s'il s'agit du groupe pyruvique.

Du point de vue de l'obtention directe des colorants de Pechmann, l'intérêt de ces diverses synthèses est donc faible. Seule, la formation en synthèse directe de l'isomère jaune sera susceptible de retenir plus tard l'attention.

a) *Acide aroylpropionique et aroylpyruvate d'éthyle.* — La réaction conduit à un mélange des isomères jaune et rouge. Le colorant rouge semble exempt de ceux qui pourraient provenir directement des matières premières. Le rendement est extrêmement faible, inférieur à 1 o/o. Il est à noter que le chlorure d'acétyle peut remplacer le tribromure de phosphore sans changement dans les résultats.

b) *Aroylpropionate d'éthyle et acide aroylpyruvique.* — Ce cas qui constitue en quelque sorte l'inverse du précédent, ne conduit pas aux mêmes produits : le colorant obtenu, avec un rendement de 1,5 o/o, ne contient pas d'isomère

jaune. Par contre, il renferme en forte proportion celui qui dérive directement de l'acide aroylpyruvique.

c) *Aroylpyruvate d'éthyle et aroylpropionate d'éthyle.*

— La condensation des deux esters produit un mélange des deux isomères jaune et rouge, avec un rendement inférieur à 10/0.

d) *Arylcrotolactone et acide aroylpyruvique.* — Le colorant résultant, exempt de corps jaune, est presque uniquement constitué par le produit d'oxydation de l'arylcrotolactone.

e) *Arylcrotolactone et aroylpyruvate d'éthyle.* — Ce dernier cas est plus digne d'intérêt que les précédents, car il autorise l'obtention de l'isomère jaune, les rendements étant plus élevés, sans toutefois atteindre ceux de la synthèse à partir des acides libres.

Le chlorure d'acétyle ne favorise la condensation qu'à condition de supprimer le toluène et d'élever fortement la température de réaction. Mais on ne peut alors empêcher la formation directe du colorant correspondant à la lactone seule.

Avec le tribromure de phosphore, le temps de chauffage présente une certaine importance : le rendement passe par un maximum (7,3 0/0) pour 20 minutes. Corrélativement, la proportion d'isomère jaune croît : nulle après 5 minutes de chauffage elle est prépondérante à partir de 30 et au delà.

IV^e PARAGRAPHE

Application de la synthèse à la formation de dix colorants de Pechmann.

Pour désigner commodément les colorants, il sera fait usage, à défaut d'une nomenclature basée sur une constitu-

tion, de la notation suivante qui ne fait intervenir que les substituants du chromophore :



Exemple :

Phényle-Naphtyle.

Ainsi qu'il a déjà été annoncé, le colorant :

Naphtyle-Phényle

est identique au précédent.

I. — Colorants à substituants semblables.

En condensant des acides aroylpropionique et aroylpyruvique porteurs de groupes aryles égaux, on aboutit à des colorants dont le chromophore est lui-même saturé par des aryles égaux. Ces colorants sont pour la plupart déjà connus, mais il était intéressant de les obtenir à nouveau par une voie différente, une synthèse nouvelle pouvant conduire aux isomères géométriques éventuels (se reporter au premier paragraphe).

J'ai préparé les trois colorants déjà connus suivants :

phényle-phényle
*p.*tolyle-*p.*tolyle
*β.*naphtyle-*β.*naphtyle

et un quatrième non encore décrit :

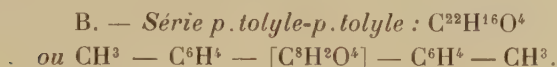
*p.*bromophényle-*p.*bromophényle

A. — *Série phényle-phényle* : $\text{C}^{20}\text{H}^{12}\text{O}^4$
 ou $\text{C}^6\text{H}^5 - [\text{C}^8\text{H}^2\text{O}^4] - \text{C}^6\text{H}^5$.

La condensation des acides benzoylpropionique et benzoylpyruvique donne, avec un rendement de 26 o/o, le colorant de Pechmann lui-même, et non pas un isomère comme on aurait pu l'attendre : le produit obtenu fond seul et en

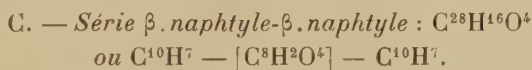
mélange à 317°, comme le colorant préparé par les autres méthodes. De plus, les spectres d'absorption sont identiques ainsi qu'on peut le voir sur la figure 9.

Les diverses variantes, en particulier la dernière (phénylcrotolactone et benzoylpyruvate d'éthyle) sont susceptibles de donner des rendements plus importants (13 o/o), car les réactions secondaires conduisent au même colorant que la réaction principale. On obtient le plus souvent un mélange des isomères rouge et jaune.

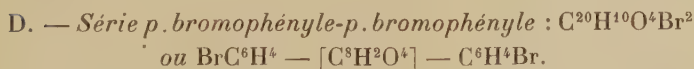


Le colorant formé par condensation des acides $\beta(p\text{-toluyl})$ -propionique et $p\text{-toluylpyruvique}$ est identique à celui que j'ai pu obtenir par déshydratation de l'acide $\beta(p\text{-toluyl})$ acrylique ou par oxydation de la lactone de l'acide $p\text{-toluyl}$ propionique. Ils fondent tous deux et en mélange à 357°.

Les variantes conduisent également au mélange des isomères rouge et jaune.



Obtenu à partir des acides $\beta(\beta'\text{-naphtoyl})$ propionique et $\beta.\text{-naphtoylpyruvique}$, avec un rendement de 20 o/o, ce colorant est identique à celui qui résulte de l'oxydation (spontanée ou par Cl^3Fe) de la lactone de l'acide $\beta(\beta'\text{-naphtoyl})$ propionique. Bogert et Ritter qui l'ont décrit en premier n'ont pas indiqué son point de fusion : il s'établit à 361°.



Ce colorant, non encore décrit, s'obtient par condensation des acides $\beta(p\text{-bromobenzoyl})$ propionique et $p\text{-bromoben-}$

zoylpyruvique avec un rendement de 14 o/o. Il pourrait aussi bien résulter de la déshydratation de l'acide β (*p*-bromobenzoyl)acrylique.

Ses propriétés s'écartent notablement de celles du colorant de Pechmann simple dont il est en définitive un produit de substitution dibromé : il est beaucoup moins soluble dans les divers solvants et il fond beaucoup plus haut, à 432°. Ses bandes d'absorption coïncident à peu de chose près avec celles du colorant diméthylé (*p*.tolyle-*p*.tolyle).

Analyse. — Subst., 3,251; AgBr, 0,261. Trouvé o/o : Br, 34,16. Calculé pour $C^{20}H^{10}O^4Br^2$, 33,74.

II. — Colorants à substituants dissemblables.

Chacun des six colorants qui vont être décrits ont été obtenus par les deux voies possibles, après permutation des substituants des acides de départ.

Les colorants de chaque couple sont identiques; ceci, on l'a vu, permet d'affirmer que le chromophore possède une symétrie (29); les variantes donnent également des isomères jaunes identiques : ils sont donc également construits symétriquement.

A. — *Série phényle-p.tolyle* : $C^{24}H^{14}O^4$
ou $C^6H^5 - [C^6H^2O^4] - C^6H^4 - CH^3$.

a) A partir des acides β .benzoylpropionique et *p*-toluylpyruvique.

Le colorant obtenu avec un rendement de 30 o/o fond après purification à 307°.

b) A partir des acides β (*p*.toluyl)propionique et benzoylpyruvique.

Malgré une purification poussée, le point de fusion n'a pu monter au delà de 305°.

Néanmoins je tiens ces deux produits pour identiques, pour les raisons suivantes :

1° leur point de fusion de mélange est intermédiaire entre 305° et 307°.

2° leurs spectres d'absorption sont identiques (fig. 5).

Pour expliquer la petite différence des points de fusion, on peut remarquer tout d'abord que le mélange du colorant monométhylé (F. : 305° ou 307°) et du colorant diméthylé (F. : 357°) fond intermédiairement, alors que le mélange du même colorant monométhylé et du colorant de Pechmann simple (F. : 317°) fond avec dépression. Si l'on se rappelle alors qu'il faut toujours tenir pour possible la présence, dans le colorant final, de celui qui correspond à l'acide aroylpyruvique seul, on voit qu'il suffit d'admettre que le premier (F. : 307°) renferme du diméthylé, et le second (F. : 305°) du colorant de Pechmann simple. Dans un cas il y a élévation, dans l'autre abaissement du point de fusion sous l'influence d'impuretés que la purification même poussée ne parvient pas à éloigner. Ceci est d'autant plus vraisemblable que les propriétés (en particulier les solubilités) des 3 colorants sont très voisines.

Le colorant monométhylé peut s'obtenir sous forme de cristaux noirs brillants par recristallisation lente dans le xylène ou le nitrobenzène, et sous forme de poudre cristalline rouge par recristallisation rapide dans les mêmes solvants. Ses bandes d'absorption sont intermédiaires entre celles du colorant de Pechmann simple et celles du diméthylé (fig. 6). Ce fait est général : les bandes d'un colorant à substituants dissemblables $Ar_1 - Ar_2$ se placent entre celles des deux colorants à substituants semblables correspondants $Ar_1 - Ar_1$ et $Ar_2 - Ar_2$.

c) Variantes :

Les diverses variantes peuvent également s'effectuer avec permutation des substituants : on fait réagir, par exemple, la phénylcrotolactone sur le toluylpyruvate d'éthyle (I) ou

inversement la tolylcrotolactone sur le benzoylpyruvate d'éthyle (II). On obtient, dans chaque cas, un mélange des isomères jaune et rouge.

Si l'on emploie le chlorure d'acétyle comme agent de condensation, le colorant rouge monométhylé que l'on peut retirer du mélange est souillé d'une forte quantité du colorant correspondant à la lactone seule. L'analyse accuse, dans le cas de la phénylcrotolactone (procédé I), un déficit en carbone (75,99 o/o au lieu de 76,36) et en hydrogène (4,13 au lieu de 4,27) qui s'accorde avec la présence du colorant de Pechmann simple (dont la proportion est ainsi comprise entre 31 et 80 o/o, si l'on s'adresse, pour la calculer, aux chiffres relatifs à l'hydrogène ou au carbone). D'ailleurs, le colorant analysé fond à 285°, soit 30° au-dessous du colorant pur, ce qui confirme l'hypothèse précédente.

L'emploi du tribromure de phosphore supprime cet inconvénient et les compositions ainsi que les points de fusion des colorants rouges obtenus dans ce cas sont corrects.

Analyses. — Procédé I, F. : 306. Trouvé o/o : C, 76,26 ; H, 4,28. Procédé II, F. : 305. Trouvé o/o : C, 76,26 ; H, 4,27 ; Calculé pour $C^{21}H^{14}O^4$; C, 76,36 ; H, 4,27.

B. — *Série phényle-β.naphtyle* : $C^{24}H^{14}O^4$
ou C^6H^5 — $[C^8H^2O^4]$ — $C^{10}H^7$.

a) A partir des acides β-benzoylpropionique et (β.naphtoyl)pyruvique (rendement 25 o/o). Le colorant obtenu fond, après purification, à 297°. Il est moins soluble que le colorant de Pechmann ordinaire dans la plupart des solvants.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,65 ; H, 3,69. Calculé pour $C^{24}H^{14}O^4$: C, 78,66 ; H, 3,85.

b) A partir des acides β(β'-naphtoyl)propionique et benzoylpyruvique.

Le point de fusion s'établit à 296°, et celui du mélange avec le précédent à 297°. Ces deux corps sont donc identi-

ques comme le confirme encore la similitude des spectres (fig. 7).

On peut voir très nettement sur la partie médiane de la figure 8 où sont comparés les spectres des colorants des séries phényle-phényle, phényle-naphtyle, naphtyle-naphtyle, que celui du colorant à substituants dissemblables phényle-naphtyle n'est pas la superposition des deux autres : il ne fait donc aucun doute que le colorant phényle-naphtyle n'est pas un mélange équimoléculaire des colorants phényle-phényle et naphtyle-naphtyle, mais est bien, au contraire, un corps défini.

C. — *Série phényle-p.bromophényle* : $C^{20}H^{11}O^4Br$
ou $C^6H^5 - [C^8H^2O^4] - C^6H^4Br$.

a) A partir des acides β -benzoylpropionique et *p*.bromobenzoylpyruvique (rendement 35 o/o).

Le colorant monobromé formé fond à 345°.

b) A partir des acides β (*p*.bromobenzoyl)propionique et benzoylpyruvique.

Le point de fusion du produit obtenu est 347°, celui du mélange 346°. Les deux colorants sont identiques. Les bandes d'absorption se placent dans le spectre à peu près comme celles du colorant monométhylé.

Analyse. — Trouvé o/o : Br, 20,23. Calculé pour $C^{20}H^{11}O^4Br$: 20,24.

D. — *Série p.tolyle- β .naphtyle* : $C^{25}H^{16}O^4$
ou $CH^3 - C^6H^4 - [C^8H^2O^4] - C^{10}H^7$.

a) A partir des acides β (*p*.toluyl)propionique et β -naphtoylpyruvique.

Le rendement de la préparation est de 21 o/o seulement. Le colorant formé fond à 316°.

b) A partir des acides $\beta(\beta'$ naphtoyl)propionique et *p*.toluylpyruvique.

Le point de fusion est le même, 316°, ainsi que celui du mélange.

Analyse. — Trouvé o/o : C, 78,58 ; H, 4,26. Calculé pour $C^{25}H^{16}O^4$: C, 78,92 ; H, 4,24.

E. — Série *p*.bromophényle- β .naphtyle : $C^{24}H^{13}O^4Br$
ou $BrC^6H^4 - [C^8H^2O^4] - C^{10}H^7$.

a) A partir des acides $\beta(\beta'$ naphtoyl)propionique et *p*.bromobenzoylpyruvique.

Le rendement de la préparation est de 29 o/o. Le colorant formé fond à 377°.

b) A partir des acides $\beta(p$ bromobenzoyl)propionique et β .naphtoylpyruvique.

Le colorant fond à 377°, ainsi que le mélange.

Analyse. — Trouvé o/o : Br, 19,85. Calculé pour $C^{24}H^{13}O^4Br$: 17,97.

L'excès de brome est de 10,5 o/o ce qui correspondrait à la présence de 12,5 o/o de colorant dibromé. Ce colorant ne peut provenir que du seul acide β -(*p*.bromobenzoyl)propionique, ce qui est bien surprenant : on s'attendrait davantage à voir l'autre partenaire de la réaction, l'acide β -naphtoylpyruvique donner pour son compte le colorant naphtyle-naphtyle ce qui aurait pour effet d'abaisser le pourcentage de brome.

Après un grand nombre de recristallisations dans le xylène et le nitrobenzène, alternées avec plusieurs sublimations sous vide, le colorant a été analysé à nouveau : j'ai trouvé cette fois Br o/o = 19,50 : l'amélioration est faible, puisqu'il reste encore 10 o/o de l'impureté supposée.

J'ai dû renoncer à pousser plus loin la purification de l'échantillon. Mais je dois rappeler, à cette occasion, combien sont pénibles les séparations de mélanges de colorants de Pechmann ; cette circonstance enlève toute chance de

réussite à la préparation de colorants à substituants disséminables à partir d'un mélange de deux acides aroylacryliques : il serait impossible de séparer les trois colorants qui se formeraient simultanément.

F. — *Série p.bromophényle-p.tolyle* : $C^{24}H^{13}O^4Br$
 ou $BrC^6H^4 - [C^8H^2O^4] - C^6H^4 - CH^3$.

a) A partir des acides $\beta(p.toluy)propionique$ et $p.bromobenzoylpyruvique$.

Le colorant se forme avec un rendement de 23 o/o et fond à 396° .

b) A partir des acides $\beta(p.bromobenzoyl)propionique$ et $p.toluypyruvique$.

Le colorant obtenu fond à 397° et le mélange avec le précédent à 397° .

Analyse. — Trouvé o/o : Br, 21,27. Calculé pour $C^{24}H^{13}O^4Br$: 19,55.

Là encore, le brome est en excès, et correspondrait, dans le colorant analysé à la présence de 12,5 o/o du dérivé dibromé.

En résumé, on peut faire ressortir de la description des synthèses des 6 colorants précédents les deux points importants suivants :

a) L'identité des colorants obtenus par deux voies différentes doit être considérée comme bien établie. Il en résulte que leur formule doit être symétrique. Les formules sans symétrie sont donc à rejeter. Les mêmes conclusions s'appliquent aux isomères jaunes à fluorescence verte.

b) Dans la majorité des cas, la réaction est régulière. Néanmoins, il faut toujours songer à la faculté qu'ont l'un ou l'autre des acides de départ de donner soit par autoxydation, soit par autoréduction, dans les conditions mêmes de la préparation un colorant à substituants égaux qui fonctionnera alors comme impureté difficile à éliminer.

CHAPITRE II

DEUXIÈME PARTIE

Etude de la prétendue isomérisie des colorants de Pechmann et de Kugel.

Il a été déjà signalé, dans le chapitre consacré à l'histoire de la question, que Bogert et Ritter tenaient les colorants de Pechmann et de Kugel pour deux corps différents, qu'ils regardent comme des isomères éthyléniques.

Voici assemblés à nouveau les arguments sur lesquels ces auteurs fondent leur opinion.

a) Les colorants n'ont ni même forme, ni même couleur de cristaux, le corps de Pechmann cristallise en plaques rouges à reflets mordorés, le corps de Kugel se présente sous la forme d'aiguilles rouge violacé à reflets bleutés. Les points de fusion n'ont pas été donnés.

b) L'attaque alcaline des colorants conduirait à des acides dihydratés différents : l'un jaune à partir du colorant de Pechmann, l'autre blanc à partir du colorant de Kugel.

Or on verra dans le prochain chapitre que l'acide blanc dihydraté résulte de l'isomérisation de l'acide jaune dihydraté, la transformation étant irréversible et ayant lieu en phase aqueuse alcaline, donc par l'intermédiaire des sels. L'acide blanc ne doit pas être considéré comme le produit direct de la scission alcaline d'un colorant rouge (30).

Ce résultat ne concorde pas avec les conclusions de Bogert et Ritter relatives aux transformations réciproques des colo-

rants et des acides, de plus il réfute le second argument par lequel se défend l'isomérisie des colorants de Pechmann et de Kugel. Comme il ne subsiste plus que la légère différence de couleur des formes cristallines, insuffisante à mon sens pour entraîner la conviction qu'il s'agit là de deux isomères, j'ai repris les diverses préparations décrites afin de baser la comparaison des produits qui en résultent sur des caractères moins vagues que ceux qui ont été donnés (31).

I. — Obtention d'un colorant de Pechmann de référence, exempt de son isomère supposé.

Selon Bogert et Ritter, l'isomère en question doit disparaître et se transformer intégralement en colorant de Pechmann par une ébullition prolongée, d'une durée minimum de 3 heures, au sein de l'anhydride acétique.

Je suis alors parti d'un colorant rouge à reflets mordorés, fondant instantanément au bloc d'or à 317° , et tenu pour représenter le colorant de Pechmann. Après une ébullition de trois heures, et selon la vitesse de refroidissement de la solution acétique, les cristaux qui se déposent ont, à volonté, l'une ou l'autre des deux couleurs en cause.

On retrouve en effet les cristaux dont on est parti si le refroidissement est rapide, par exemple en maintenant le ballon sous courant d'eau ; ces cristaux, vus au microscope, sont de petites aiguilles ; rassemblés sur filtre, ils ont des reflets mordorés. Par contre, un refroidissement lent entraîne le dépôt d'aiguilles à reflets bleutés, discernables à l'œil nu, tout à fait analogues à celles qui sont attribuées au colorant de Kugel.

Mais les produits fondent tous deux à 317° au bloc d'or, ainsi que leur mélange. On doit conclure de cet essai que les diverses sortes de cristaux recueillis ne représentent qu'un seul et même produit et que la grosseur des cristaux influe, comme il est normal, sur leur couleur.

J'ai d'ailleurs déjà signalé que la teinte du colorant monométhylé peut aller du rouge au noir selon les conditions de refroidissement de ses solutions saturées à chaud. Il en est de même pour le diméthylé, dont la teinte va également du violet au noir.

Les comparaisons de corps qui suivront seront toutes faites avec un colorant rouge à reflets mordorés.

II. — Obtention du prétendu colorant de Kugel.

a) *Méthode de Kugel*. — Cet auteur ne donne pas d'indications très précises au sujet de la technique à suivre ; on peut, toutefois, procéder de la manière suivante : on prépare d'abord la lactone de l'acide β -benzoylpropionique en soumettant 1 g. de cet acide à l'action de 1 g. 5 d'anhydride acétique, à l'ébullition pendant 2 heures. Sans isoler la lactone formée, on l'oxyde en ajoutant une solution alcoolique de chlorure ferrique (1 g. 5 dans 50 cm³ d'alcool éthylique absolu) et maintenant à l'ébullition pendant dix minutes. Le colorant attendu se dépose rapidement. On filtre et lave au benzène pour éliminer une impureté jaune, insoluble dans l'alcool, qui accompagne souvent le colorant, et qui n'a jamais été signalée.

Préparé de cette manière, le produit de Kugel est constitué par des aiguilles rouge violacé à reflets bleutés, ainsi que l'ont successivement constaté Kugel, puis Bogert. Mais le point de fusion instantanée, pris au bloc d'or, indique une complète identité avec le colorant à reflets mordorés ; les deux produits et leur mélange fondent instantanément à 317°.

b) *Méthode de Bogert et Ritter*. — Ces auteurs, qui ont repris la préparation de v. Pechmann, indiquent que le premier stade de la réaction aboutirait en une demi-heure au colorant de Kugel. Ce n'est qu'en insistant au delà de 3 heures que l'isomérisation signalée plus haut intervien-

draît et qu'on ne recueillerait que le colorant de Pechmann.

Je dois signaler que lorsque nous avons dû, Ch. Dufraisse et moi-même, préparer le colorant de Pechmann pour l'identifier au corps qui résultait de l'autoréduction du benzoylpyruvate d'éthyle, nous n'avons jamais eu l'occasion de rencontrer de différences entre les divers produits de la réaction, que le chauffage fût court ou prolongé. Il est vrai que nous n'opérons que sur 5 g. d'acide β -benzoylacrylique alors que Bogert et Ritter donnent comme exemple une opération conduite sur 100 g. Il n'était pas impossible que cette différence des conditions opératoires provoquât une différence de résultats. Pour en juger commodément, j'ai repris les expériences de Bogert et Ritter en respectant exactement les données des auteurs.

En portant à l'ébullition au reflux pendant une heure 100 g. d'acide β -benzoylacrylique et 150 g. d'anhydride acétique, on doit obtenir 20 g. de colorant de Kugel. Je n'ai recueilli que 6 g. d'un produit rouge à reflets mordorés. J'ai repris les eaux-mères de la préparation et obtenu successivement plusieurs jets de cristaux, de plus en plus gros au fur et à mesure que la proportion de résines grandit dans la liqueur mère, et corrélativement, de couleur de plus en plus foncée, tirant sur le violet. Voici l'énumération des différentes portions qui se sont déposées, en fonction du temps total de chauffe.

3 heures, 2^e jet de 3 g. Les cristaux sont plus foncés.

7 heures, après légère concentration des eaux-mères, 3^e jet de 14 g., les cristaux ont des reflets bleutés incontestables.

8 heures, 4^e jet de 3 g., mêmes reflets bleutés.

Si l'on veut bien remarquer que le premier jet après une heure de chauffage, ressemble au colorant de Pechmann plutôt qu'au colorant de Kugel et que c'est précisément l'inverse pour les 3^e et 4^e jets, on verra qu'il y a là une différence sensible avec ce qu'indiquent Bogert et Ritter : si les

deux dernières portions sont constituées par l'isomère attendu, il aurait fait son apparition après 7 heures d'ébullition, temps plus que suffisant pour que sa transformation en colorant de Pechmann soit intégrale.

Or les 4 jets de cristaux, malgré les différences de reflets qui les caractérisent, représentent bien le même corps, en l'espèce le colorant de Pechmann : ils fondent tous à 317° au bloc d'or, ainsi d'ailleurs que les mélanges avec un colorant à reflets mordorés.

En définitive, la réaction de v. Pechmann ne donne qu'un seul composé; les différences de teintes des cristaux sont à rapporter aux circonstances de cristallisation comme c'est déjà le cas, ainsi que je l'ai montré précédemment, lorsqu'on part du colorant lui-même.

Identification par les spectres d'absorption. — En résumé, le colorant de Kugel ne se distingue pas du colorant de Pechmann, leurs caractères physiques sont étroitement liés puisqu'ils ont déjà mêmes points de fusion, seuls et en mélange; afin de parfaire l'identification, j'ai enregistré les spectres d'absorption. Si, en effet, la différence de teinte et de reflets des cristaux est l'indice d'une dissemblance chimique, il y a toute chance pour qu'elle se retrouve en solution : les spectres ne devraient pas être identiques et les bandes d'absorption du colorant de Kugel seraient déplacées vers le rouge. Si au contraire seule une particularité de structure cristalline est à la base de la singularité signalée, elle doit disparaître en même temps que disparaît le réseau cristallin, c'est-à-dire dès la mise en solution (¹).

En fait, rien ne permet de discerner les spectres des solutions des deux produits dans un solvant approprié, le chlo-

(¹) Il est nécessaire toutefois de faire remarquer que l'on connaît, dans d'autres séries, des isomères ayant mêmes spectres d'absorption; tel est le cas, par exemple, des 9-10 diphényl- et 9-11 diphénylnaphtacènes. Mais ces deux produits se différencient par ailleurs très nettement par leurs points de fusion et leurs solubilités, de telle sorte qu'une confusion est impossible.

roforme par exemple (fig. 10) : les solutions ont donc même couleur. Comme il serait bien surprenant que deux isomères eussent mêmes points de fusion, seuls et en mélange et mêmes spectres d'absorption, je conclus qu'il n'y a pas lieu de tenir compte, dans l'état actuel des expériences, de l'isomérisie signalée pour les colorants de Pechmann et de Kugel.

CHAPITRE II

TROISIÈME PARTIE

Les isomères jaunes.

S'il est impossible de regarder le colorant de Kugel comme un isomère du colorant de Pechmann, il n'en reste pas moins qu'un isomère véritable, le colorant jaune, est, lui, susceptible d'existence. Autrefois connu sous le nom d'isomère orangé, il s'obtenait par déshydratation d'un dérivé du colorant de Pechmann, l'acide jaune dihydraté, dont il a été question dans l'exposé historique et sur lequel on reviendra.

Les variantes de la synthèse que j'ai rapportées dans la première partie de ce chapitre permettent maintenant d'aboutir au colorant jaune par une deuxième voie. Mais il est toujours souillé de l'isomère rouge et la question qui se pose est celle de leur séparation.

Séparation des isomères jaune et rouge par chromatographie. — La séparation des isomères jaune et rouge est très pénible, sinon impossible par cristallisation fractionnée. L'isomère jaune semble cristalliser moins rapidement que le rouge. On peut tenter de mettre à profit cette différence : après plus de 30 cristallisations dans le benzène, en partant d'un mélange déjà riche en jaune, je n'ai pu obtenir qu'un corps orangé, c'est-à-dire contenant encore du rouge. Chaque isomère semble fonctionner, par rapport à l'autre comme un « chrysogène », c'est-à-dire comme cette impureté de l'anthracène — qui n'est autre que le naphtacène — et que de multiples recristallisations ne parviennent pas à éloigner définiti-

vement(32). Le phénomène n'est d'ailleurs pas particulier à la seule chimie organique : on sait par exemple que le nitrate de calcium retient énergiquement une impureté manganifère qu'il est impossible d'éliminer par la voie ordinaire de la cristallisation fractionnée.

J'ai eu recours à la chromatographie. C'est d'ailleurs grâce à cette méthode que j'ai pu obtenir le colorant jaune entièrement débarrassé du rouge et démontrer ainsi qu'il n'est pas orangé. Le premier adsorbeur essayé, l'alumine spéciale de Merk, fixe irréversiblement le corps rouge et laisse passer le jaune. Ce résultat va donc à l'encontre de ce que je cherchais. Mais en variant les adsorbeurs, j'ai pu, grâce au silicate d'alumine (silicate d'alumine technique Poulenc) réaliser une bonne séparation des deux isomères en solution benzénique. Les deux corps ne se fixent pas sur le support, mais ils cheminent avec des vitesses différentes du haut en bas de la colonne, le rouge progressant plus rapidement que le jaune. On peut alors opérer de la manière suivante :

On dispose d'un grand tube cylindrique en pyrex d'un diamètre de 6 cm. et d'une hauteur de 40 cm. terminé à la partie inférieure par un tube capillaire. Un petit tampon de coton maintient le silicate d'alumine qui remplit le tube aux $3/4$ de sa hauteur. Il faut légèrement tasser la poudre pendant le remplissage, par de légers chocs dirigés verticalement, de manière à libérer l'air emprisonné. On verse alors à la partie supérieure une solution benzénique du mélange à séparer (0 g. 2 à 0 g. 5 dans un litre). Les grains de silicate se mouillent par capillarité et la première goutte s'écoule une heure environ après le début de l'opération. Le débit est d'environ une goutte par seconde. On n'a pas intérêt à faire le vide pour accélérer car la séparation est moins nette. On recueille la solution benzénique dans des tubes à essais et on vérifie de temps en temps que l'isomère jaune n'est pas encore présent en prélevant deux gouttes de solution dans un tout petit tube de 3 mm. de diamètre au fond duquel on a

déposé une trace d'alumine Merk : le colorant rouge s'y fixe et le benzène reste incolore tant qu'il est exempt de colorant jaune : on décèle d'ailleurs ce dernier très facilement grâce à la fluorescence verte intense de ses solutions diluées. Dès que cette circonstance se produit, on met à part les tubes qui ne renferment que le corps rouge pur, et on recueille dans de nouveaux tubes le mélange rouge-jaune. On ajoute, si besoin est, du benzène à la partie supérieure du tube contenant le silicate. On peut alors observer, le long de la colonne d'adsorbant, le cheminement séparé des deux produits : à la partie supérieure il ne reste que le jaune, et à la partie inférieure le mélange jaune-rouge ; la partie rouge diminue de plus en plus, et, lorsqu'elle a disparu, on recueille uniquement une solution du corps jaune. On lave la colonne de silicate à l'éther, pour accélérer l'élution jusqu'à ce que le solvant s'écoule à la partie inférieure absolument incolore et sans fluorescence. On a alors au total, les têtes constituées par du corps rouge pur ; le cœur, mélange de rouge et de jaune, et la queue ne renfermant que le jaune. Le cœur peut resservir pour une autre opération sur le même silicate qu'il suffit de sécher à l'air.

Les solutions filtrées et concentrées abandonnent les corps purs qu'il est nécessaire toutefois de sublimer sous vide pour les avoir absolument exempts de matière minérale.

Le silicate d'alumine est de loin le meilleur adsorbant, pour ce cas particulier s'entend. Parmi tous les produits que j'ai essayés, les uns, tels l'oxyde de zinc, le carbonate de baryum, le carbonate de calcium naturel ou précipité, le bicarbonate de sodium, le kaolin, la silice, sont sans action et sont inutilisables pour la séparation. D'autres, tels la magnésie, l'oxyde d'antimoine, l'alumine ordinaire et surtout l'alumine Merk, retiennent uniquement le corps rouge ; d'autres enfin, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et la chaux éteinte retiennent à la fois corps jaune et corps rouge.

J'ai étudié spécialement le cas de l'alumine Merk, en prenant comme colorant le corps de Pechmann simple. Il s'y fixe irréversiblement et le support se colore en rouge, puis se décolore spontanément, en plusieurs heures. Les solvants organiques, alcools méthylique, éthylique, amylique, le méthylal, l'éther ordinaire, l'oxyde d'amyle, le chloroforme, le nitrobenzène, le bromure d'éthyle, le sulfure de carbone et la pyridine sont impuissants à provoquer l'élution, que l'alumine soit rouge ou décolorée. Seul l'acide acétique décolore immédiatement l'alumine rouge qui vient de fixer le colorant de Pechmann en donnant une solution jaune. Si l'on ajoute alors de l'éther et lave à l'eau, jusqu'à disparition de toute trace d'acide acétique, on peut faire cristalliser de la solution étherée l'acide jaune monohydraté, caractérisé par son point de fusion, seul et en mélange et sa facile transformation en colorant rouge par ébullition en présence d'anhydride acétique.

Si l'on traite dans les mêmes conditions l'alumine décolorée, on obtient non plus l'acide monohydraté, mais l'acide jaune dihydraté, caractérisé par sa transformation en colorant jaune. On verra au chapitre de l'hydrolyse, l'analogie qui existe entre ces réactions et l'action de la potasse alcoolique sur le colorant de Pechmann.

Etude de quelques colorants jaunes.

a) *Série de Pechmann ordinaire* : $C^{20}H^{12}O^4$.

Contrairement à ce que nous avons indiqué, Ch. Dufraisse et moi-même (33) le colorant jaune, en solution benzénique, résiste à l'action de l'acide nitrique dilué (alors que le colorant rouge est transformé en un acide blanc). Nous avons effectué la réaction sur un corps orangé — que nous tenions à cette époque pour un corps pur, comme nos prédécesseurs

— et nous avons observé une décoloration avec virage au jaune. Le corps obtenu fondait un peu plus haut et nous avons conclu, d'ailleurs avec réserves, à une isomérisation, l'analyse ayant conduit à la même formule que celle du corps initial.

En fait, à notre insu, nous avons simplement réalisé pour la première fois, la purification intégrale du colorant jaune, en le débarrassant du rouge. J'ai pu m'en apercevoir en procédant ainsi qu'il suit : j'ai purifié, par un grand nombre de recristallisations dans l'alcool et l'éther, un acide déjà mentionné, l'acide dihydraté, jusqu'à ce que sa transformation sous l'action de l'anhydride acétique conduise non plus à un corps orangé, mais à un corps jaune, fondant à 333° . D'autre part j'ai purifié un colorant orangé en éliminant l'impureté rouge par l'acide nitrique étendu. Le corps ainsi obtenu fond également à 333° , ainsi que le mélange des deux. J'ai pris les spectres d'absorption (fig. 11) des solutions chloroformiques : ils sont identiques.

En définitive, le corps autrefois dit orangé est purifié par un traitement de ses solutions benzéniques à l'acide nitrique dilué.

On peut même de cette manière séparer facilement les deux isomères. Mais on n'obtient que l'isomère jaune, le rouge étant transformé par oxydation. Ce procédé est de peu d'intérêt, sauf lorsqu'il s'agit de caractériser la présence du colorant jaune dans le colorant rouge.

Le colorant jaune, retiré par oxydation nitrique d'un mélange rouge-jaune provenant d'une des variantes de la nouvelle synthèse est identique à celui qui résulte directement de l'action de l'anhydride acétique sur l'acide jaune dihydraté, ainsi qu'en témoignent la comparaison des points de fusion, et des spectres (fig. 12). Donc, pas davantage que pour les colorants rouges, la nouvelle synthèse ne donne lieu, pour les jaunes, à l'apparition d'isoméries nouvelles.

b) *Série monométhylée* : $C^{21}H^{14}O^4$.

Les variantes sont susceptibles d'être effectuées selon deux modes différents, en interchangeant les méthyles : les colorants jaunes obtenus sont identiques :

à partir du benzoylpyruvate d'éthyle et de la lactone de l'acide $\beta(p.\text{toluyl})$ propionique : F. : 299° .

à partir du $p.\text{toluyl}$ pyruvate d'éthyle et de la lactone de l'acide β -benzoylpropionique : F. : 299° .

Le point de fusion de mélange s'établit également à 299° et les spectres sont identiques (fig. 13).

Il en résulte que le chromophore des colorants jaunes, de même que celui des colorants rouges, est symétriquement construit.

Analyse. — Subst., 4,809; CO_2 , 13,410; H_2O , 1,840. Trouvé o/o : C, 76,04; H, 4,28. Calculé pour $C^{21}H^{14}O^4$: C, 76,36; H, 4,27.

c) *Série diméthylée* : $C^{22}H^{16}O^4$.

Le colorant rouge diméthylé peut conduire, comme le colorant de Pechmann simple, à un acide dihydraté, l'acide jaune dihydraté diméthylé. Cet acide se transforme à son tour par perte de deux molécules d'eau, en un isomère jaune du colorant rouge. Il cristallise en fines aiguilles fondant instantanément à 357° , soit 1° au-dessous de son isomère rouge. Mais le mélange fond plusieurs degrés plus bas. On peut facilement le faire cristalliser dans l'anhydride acétique et le xylène. Il sublime inaltéré. Les solutions dans les solvants usuels présentent une magnifique fluorescence verte et n'absorbent la lumière que dans le violet lointain. Enregistré sur plaque le spectre présente la même allure que celui du colorant rouge diméthylé dont il est l'isomère; mais il est très fortement déplacé vers le violet. Par contre il est légèrement déplacé vers le rouge par rapport à celui du corps

jaune monométhylé, lui-même également déplacé vers le rouge par rapport à celui du corps jaune non méthylé (fig. 14).

Analyse. — Subst., 4,279; CO_2 , 11,970; H_2O , 1,780. Trouvé o/o : C, 76,29, H, 4,65. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{16}\text{O}^4$: C, 76,72; H, 4,69.

Tout comme le corps jaune non méthylé, le corps jaune diméthylé résiste à l'action de l'acide nitrique étendu : on peut donc, grâce à cette propriété, l'isoler de ses mélanges avec son isomère rouge, puisque ce dernier est transformé en un acide blanc dont les propriétés sont analogues à celles de l'acide blanc correspondant de la série Pechmann ordinaire.

L'acide blanc oxydé diméthylé fond avec décomposition à 220° en régénérant avec de mauvais rendements une petite quantité de colorant rouge.

Analyse. — Subst., 4,343; CO_2 , 11,030; H_2O , 1,860. Trouvé o/o : C, 69,26; H, 4,79. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{18}\text{O}^6$: C, 69,80; H, 4,79.

Conclusions. — Il résulte de l'ensemble des expériences que je viens de décrire que les possibilités d'isomérisation sont très restreintes pour le colorant de Pechmann. En dehors de celles théoriques, qui résulteraient d'un échange de place entre un hydrogène et un aryle, il n'en subsiste pratiquement qu'une seule : l'isomérisation des colorants rouge et jaune; les autres isomérisations, celles que j'ai recherchées par permutation des aryles substituants du chromophore, ou celles qui avaient été signalées, telle l'isomérisation éthylénique des colorants de Pechmann et de Kugel, n'existent pas.

CHAPITRE III

ACTION DES ALCALIS SUR LE COLORANT DE PECHMANN ET SES DÉRIVÉS

GÉNÉRALITÉS

Les modes de préparation du colorant de Pechmann ont suscité, auprès des auteurs, plus d'intérêt que la recherche systématique de ses propriétés chimiques : si l'on connaît en effet maintenant, en y incorporant celle que je viens de décrire, quatre synthèses originales de ce composé, on ne possède guère d'informations, relativement aux actions très peu nombreuses auxquelles il a été soumis, que sur l'hydrolyse alcaline. Encore faut-il noter d'une part, que les premières précisions intéressantes sur ce sujet ont été apportées par Bogert et Ritter quarante ans seulement après la découverte du colorant, et d'autre part, que des obscurités, voire même des contradictions, subsistent encore aujourd'hui dans les résultats publiés.

En fait, le colorant est peu sensible à l'action des alcalis aqueux ; ce n'est que par l'emploi des alcalis alcooliques que l'on est parvenu à isoler trois corps à caractère acide : un acide jaune monohydraté $C^{20}H^{14}O^5$, c'est-à-dire $C^{20}H^{12}O^4$, H^2O , et deux acides dihydratés isomères, $C^{20}H^{16}O^6$ ou $C^{20}H^{12}O^4$, $2H^2O$, l'un jaune et l'autre incolore. Il ne m'a pas paru que les relations entre ces trois composés fussent établies d'une manière très satisfaisante et il m'a semblé intéressant de rechercher les causes des divergences d'opinion

qui se sont parfois manifestées dans les écrits des auteurs. C'est pourquoi j'ai repris l'étude complète de l'action des alcalis sur le colorant de Pechmann et sur certains de ses dérivés (30).

Il semble ressortir des travaux antérieurs, ceux de Bogert et Ritter d'une part, de Ch. Dufraisse et moi-même d'autre part, que la température à laquelle s'effectue l'attaque du colorant par la potasse alcoolique soit un facteur déterminant de l'évolution de la réaction : tel acide se forme à froid, tel autre à chaud.

En fait je vais démontrer tout d'abord qu'en partant du colorant rouge, on aboutit toujours, à froid comme à chaud, au sel dipotassique de l'acide jaune dihydraté. J'établirai ensuite que ce même composé se forme toujours et exclusivement comme produit primitif de l'action de la potasse alcoolique sur le colorant jaune, l'acide jaune monohydraté et l'acide jaune dihydraté. Enfin je terminerai en montrant que ce sel dihydraté, point de convergence de quatre réactions, peut, selon le traitement auquel on le soumet, conduire à volonté à l'un ou l'autre des trois acides mentionnés.

I. — Obtention du sel dipotassique de l'acide jaune dihydraté.

1° *A partir du colorant de Pechmann.* — L'attaque alcaline du colorant de Pechmann a pu être réalisée dans un intervalle de température de 125° C. grâce à l'emploi de solutions de potasse à 10 o/o dans les alcools éthylique, *n*-propylique et amylique. Quelle que soit la température de réaction choisie, le composé salin rouge violacé formé est toujours le même : j'ai pu m'en assurer en comparant, dans des conditions bien déterminées, les propriétés chimiques des divers sels obtenus.

L'analyse par dosage du métal permet de choisir entre les

diverses formules brutes auxquelles il faut songer, les écarts des teneurs en potassium étant suffisamment larges pour éviter toute confusion. Quatre compositions apparaissent *a priori* comme possibles, selon que l'on salifie un ou deux carboxyles et un ou deux oxhydryles énoïques :

Acide monohydraté :

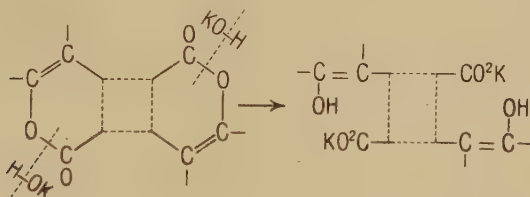
1 carboxyle	$C^{20}H^{12}O^4 + KOH$	K o/o = 10,50
1 carboxyle + 1 énoï . .	$C^{20}H^{12}O^4 + K^2O$	K o/o = 19,05

Acide dihydraté :

2 carboxyles.	$C^{20}H^{12}O^4 + 2KOH$	K o/o = 18,26
2 carboxyles + 2 énoï . .	$C^{20}H^{12}O^4 + 2K^2O$	K o/o = 30,99

Analyse. — Subst., 0,03756 ; K^2SO^4 , 0,01537. Trouvé o/o : K, 18,36. Calculé pour $C^{20}H^{14}O^6K^2$, 18,26.

Il se forme donc le sel dipotassique de l'acide dihydraté, par ouverture des deux cycles lactoniques du colorant de Pechmann.



2° *A partir du colorant jaune et des acides jaunes mono et dihydratés.* — Chacun de ces trois composés, traité par la potasse alcoolique éthylique, donne également le sel dihydraté.

Analyses.

Substance initiale	Pesée du sel	SO^4K^2	K o/o trouvé	K o/o calculé pour $C^{20}H^{14}O^6K^2$
Colorant jaune . . .	0,02540	0,01028	18,16	
Ac. j. monohydraté.	0,02213	0,00907	18,39	18,26
Ac. j. dihydraté . .	0,01115	0,00455	18,31	

3° *Technique opératoire.* — On dépose au fond d'un tube à centrifugeuse d'une capacité de 40 cm³ environ, 1 g. de

celui des quatre corps que l'on veut traiter, le colorant de Pechmann par exemple, en prenant la précaution de le porphyriser soigneusement. On ajoute alors 6 cm³ de potasse alcoolique à 10 o/o et l'on tiédit pendant un quart d'heure à 60° au bain-marie en remuant la masse cristalline avec une baguette d'agitateur. Les cristaux du colorant font place à ceux du sel dihydraté. On centrifuge alors pour séparer les eaux-mères et on lave plusieurs fois par centrifugation avec quelques centimètres cubes d'alcool méthylique froid. On termine par deux lavages à l'éther.

Le sel dihydraté ainsi préparé se présente sous la forme d'aiguilles microscopiques de couleur rouge violacé; il est insoluble dans l'éther, légèrement soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau, sans s'y dissoudre toutefois très rapidement.

II. — Décomposition du sel dihydraté sous l'influence des acides. Evolution des solutions aqueuses.

Les cristaux du sel dihydraté représentent la forme stable à l'état solide d'un composé instable à l'état dissous. Les solutions aqueuses rouges subissent, dès leur préparation, une évolution stabilisante qui se manifeste par un virage progressif au jaune, lent à froid, plus rapide à chaud. Les divers stades de l'évolution sont caractérisés par l'obtention successive de l'acide jaune monohydraté, de l'acide jaune dihydraté et de l'acide blanc dihydraté. Ce sont les circonstances de production de ces trois acides qui vont faire l'objet des prochains paragraphes.

1° *Obtention de l'acide jaune monohydraté.* — L'acide monohydraté résulte du traitement du sel dihydraté, dans des conditions qui vont être précisées. C'est pourquoi, avant d'aborder l'étude de la préparation de l'acide monohydraté, il est nécessaire de s'attarder un instant sur certaines propriétés de l'acide dihydraté que j'ai pu établir.

La chimie de l'acide dihydraté est caractérisée par une double instabilité :

a) Instabilité de l'acide dihydraté, libéré du sel dans certaines conditions.

Lorsqu'on traite par un acide, soit les cristaux du sel dihydraté, soit leur solution aqueuse rouge immédiatement après préparation, on n'obtient pas d'acide dihydraté, mais de l'acide monohydraté, accompagné ou non d'un mélange des colorants jaune et rouge. L'acide monohydraté formé est pur si le déplacement est fait par un acide faible; il est souillé des colorants jaune et rouge si l'on emploie un acide fort.

Le fait que l'acide recueilli ne correspond pas au sel dont on part est l'indice d'une certaine complexité de la réaction. Le premier effet des acides sur le sel dihydraté cristallisé, ou sur ses solutions aqueuses extemporanées est bien de libérer l'acide dihydraté. Mais il l'est sous une forme instable, non isolable, qui se stabilise immédiatement en donnant l'acide monohydraté.

b) Instabilité du sel dihydraté en solution aqueuse.

On recueille, en partant de solutions aqueuses salines âgées de quelques minutes seulement, non plus l'acide monohydraté seul, mais son mélange avec l'acide dihydraté ordinaire. Il apparaît donc comme nécessaire d'éviter à tout prix l'évolution des solutions aqueuses si l'on veut aboutir à l'acide monohydraté pur. Une simple filtration exige déjà trop de temps : il faut s'en dispenser. C'est la raison pour laquelle il est indiqué de traiter par un acide les cristaux eux-mêmes en les plaçant dans un milieu où ils se transforment moins rapidement que dans l'eau.

Il résulte des considérations précédentes que l'on peut imaginer une technique rationnelle de préparation de l'acide monohydraté : elle consiste à décomposer le sel dihydraté instantanément, dès sa dissolution, en l'attaquant par un solvant acide.

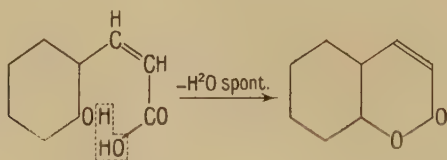
Les cristaux du sel dihydraté sont recouverts, dans le tube à centrifugeuse où ils ont été préparés, d'un mélange froid constitué par 30 cm³ d'alcool méthylique absolu et 3 cm³ d'acide acétique. On favorise l'attaque en agitant le contenu du tube : les cristaux se dissolvent rapidement. On centrifuge pendant un court instant pour séparer le colorant initial qui aurait pu échapper à l'attaque alcaline. On verse aussitôt le liquide clair dans 200 cm³ d'eau distillée : l'acide monohydraté précipite immédiatement. On le filtre ou le rassemble par centrifugation et on élimine les résines qui l'accompagnent inévitablement par quelques lavages à l'alcool et à l'acétate d'éthyle froids. On termine néanmoins par une recristallisation dans l'éther ordinaire.

Interprétation des résultats (30). — Il n'est pas indispensable d'avoir adopté préalablement une formule pour donner une interprétation rationnelle de ces transformations, d'après des exemples connus. On peut donc en parler dès maintenant, sans anticiper sur la discussion de la formule, objet du dernier chapitre.

On distingue deux cas :

a) Déplacement par un acide faible.

L'acide dihydraté instable libéré par un acide faible se stabilise immédiatement par lactonisation comme il advient fréquemment aux acides γ ou δ hydroxylés. L'un des exemples les mieux étudiés est celui de l'acide coumarinique, sans doute aussi celui qui présente le plus d'analogie avec l'acide en question. On sait que la coumarine résulte de la cyclisation de l'acide coumarinique, lequel se déshydrate dès sa mise en liberté, même au sein de l'eau :



La forme instable de l'acide dihydraté se conduit de même :



b) Déplacement par un acide fort.

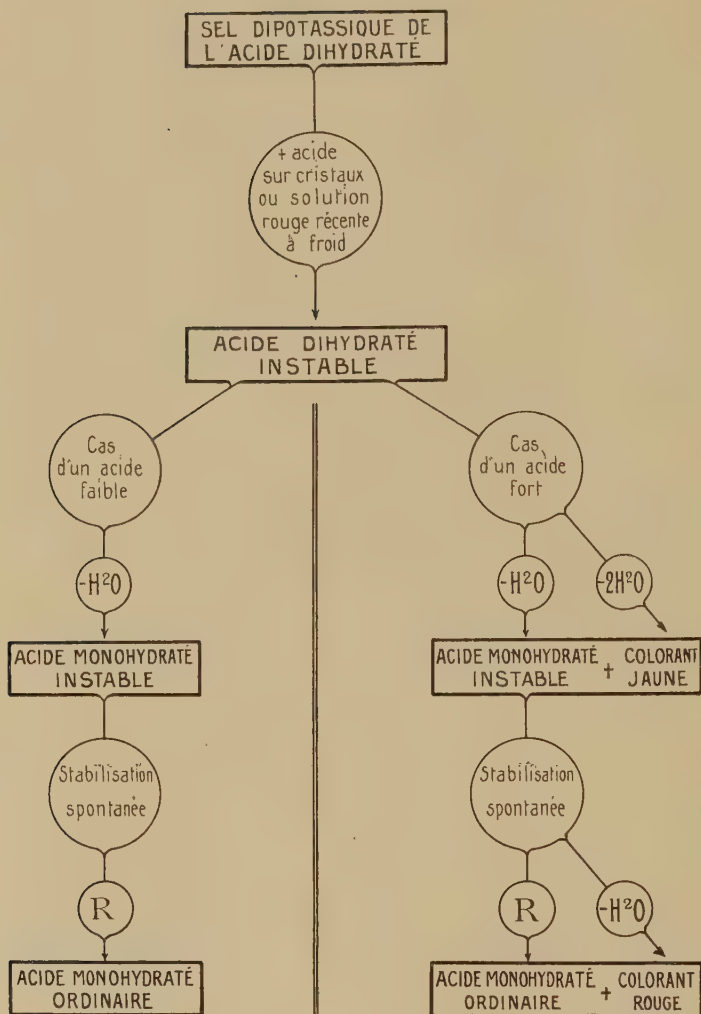
On retrouve, pour une partie seulement, les phénomènes précédents, avec formation de l'acide monohydraté. Mais il s'agit de se faire une représentation logique de la présence, dans le produit final de la réaction, du mélange des colorants jaune et rouge.

On a déjà l'intuition que ces colorants proviennent respectivement des acides jaunes di et monohydratés, mais le processus de formation doit être complexe. L'étude des propriétés chimiques de ces deux acides a en effet révélé depuis longtemps qu'ils se cyclisent facilement en colorants sous l'influence de l'anhydride acétique à l'ébullition ou de l'acide sulfurique concentré froid ; par contre, ni l'acide chlorhydrique concentré, ni les acides forts dilués ne sont susceptibles de provoquer la même transformation.

Mais on vient de voir que la formation de l'acide monohydraté impose l'hypothèse de l'existence d'une forme transitoire instable de l'acide dihydraté.

On admettra donc que cette forme instable subit, de la part de l'acide fort, une « catalyse de déshydratation » plus accentuée, conduisant au colorant jaune.

Cette manière de voir oblige à une retouche de la conception que l'on pouvait se faire de la formation de l'acide monohydraté à partir de l'acide dihydraté instable : là aussi, il est nécessaire d'admettre que dans tous les cas l'acide monohydraté est tout d'abord engendré sous une forme instable. Alors qu'un acide faible laisse sans plus cette forme se stabiliser en acide monohydraté ordinaire, un acide fort provoque une deuxième cyclisation entraînant le dépôt du colorant rouge. On rapportera comme plus haut cette déshydratation supplémentaire à une catalyse plus accentuée de la part de l'acide fort.



R = réarrangement intramoléculaire

Tableau II

On doit retenir de tout ceci que l'acide dihydraté instable est susceptible de subir deux sortes de dilactonisations : si les deux lactonisations sont simultanées, il se forme le colorant jaune. Si elles sont successives, avec l'acide monohydraté instable comme intermédiaire, on obtient le colorant rouge.

Le tableau II résume l'ensemble des transformations dont il vient d'être question.

2° *Obtention de l'acide jaune dihydraté.* — L'évolution des solutions aqueuses du sel dihydraté a déjà été signalée : rouges dès leur préparation, elles virent au jaune plus ou moins rapidement selon la température à laquelle elles sont portées. On a déjà vu qu'une solution dont l'évolution a débuté depuis quelques minutes seulement fournit non plus l'acide monohydraté seul, mais un mélange de cet acide avec l'acide jaune dihydraté. Il importe donc de disposer d'une réaction de contrôle permettant de suivre au cours du temps la disparition progressive de l'acide monohydraté, et l'apparition corrélative de l'acide dihydraté. A cet effet, on utilise les propriétés qu'ont ces acides de se transformer par ébullition en présence d'anhydride acétique, le premier en colorant de Pechmann rouge, le second en colorant jaune. On procède alors de la manière suivante :

On introduit dans une petite ampoule à décanter 2 cm³ de la solution dont on veut étudier l'évolution. On ajoute une goutte d'acide acétique et on rassemble les acides qui se sont précipités dans 1 cm³ d'éther. La couche éthérée est recueillie dans un petit tube à essais. On chasse l'éther, ajoute 2 gouttes d'anhydride acétique et porte à l'ébullition. On complète enfin à un volume connu, 2 cm³ par exemple, avec du benzène. La présence de l'acide monohydraté se signale par une teinte rouge des solutions benzéniques de contrôle qui montrent alors le spectre du colorant de Pechmann. Si l'acide jaune dihydraté est exempt d'acide monohydraté, ces

mêmes solutions sont jaune d'or et fortement fluorescentes en vert.

On constate alors, grâce à ce contrôle, que la disparition de l'acide monohydraté est totale après un temps variable, compris le plus souvent entre trois quarts d'heure et trois heures si la solution saline est conservée à la température ordinaire. Ce temps est ramené à quelques minutes si l'on opère à 100°. De toute manière, quelle que soit la température, cette disparition de l'acide monohydraté coïncide avec le virage total au jaune de la solution saline initialement rouge.

Pour obtenir l'acide jaune dihydraté, il suffit donc de faire une solution aqueuse du sel dihydraté, de la laisser vieillir à la température ordinaire jusqu'à décoloration complète, puis de la traiter par un acide, tel l'acide acétique. Il est à déconseiller de chauffer, car la transformation est alors trop rapide et il est difficile de surprendre le moment précis où il faut introduire l'acide acétique. D'ailleurs, ainsi qu'on le verra plus loin, l'évolution de la solution aqueuse ne s'arrête pas à ce stade : il est donc prudent d'en suivre la marche au moyen de la réaction précédemment décrite, et d'acidifier dès que les solutions benzéniques de contrôle passent du jaune orangé au jaune franc. Il est d'ailleurs indifférent d'employer ici un acide faible ou un acide fort : il ne se forme pas dans ce dernier cas de colorant jaune par réaction annexe. Ceci prouve que l'acide jaune dihydraté est engendré directement sous sa forme définitive. L'expérience n'impose donc pas ici la nécessité d'admettre que l'acide jaune dihydraté se sépare de ses solutions décolorées sous une forme transitoire instable laquelle conduirait à l'acide ordinaire par réarrangement.

3° *Obtention de l'acide blanc dihydraté.* — En laissant vieillir les solutions salines largement au delà de 3 heures, par exemple 24 et même 48 heures à la température ordinaire ou 10 à 15 minutes à 100°, on constate que les solutions benzéniques de contrôle correspondant à des prélèvements

régulièrement échelonnés dans le temps redeviennent progressivement orangées, puis rouges, et montrent à nouveau le spectre du colorant de Pechmann. C'est donc que la solution aqueuse renferme à ce moment, non plus le sel de l'acide jaune dihydraté, mais celui d'un acide susceptible de se transformer en colorant de Pechmann par chauffage en présence d'anhydride acétique. Effectivement, on peut isoler un acide blanc, que l'on purifie par plusieurs lavages à l'alcool et quelques recristallisations dans l'acétate d'éthyle.

L'analyse concorde avec la formule $C^{20}H^{16}O^6$: c'est donc, en tant qu'isomère de l'acide jaune dihydraté, un acide blanc dihydraté.

Analyse.— Subst., 5,025; CO_2 , 12,470; H_2O , 2,080. Trouvé o/o : C, 67,68; H, 4,63. Calculé pour $C^{20}H^{16}O^6$: C, 68,16; H, 4,58.

L'emploi d'un acide fort ne modifie en rien les résultats de la préparation : on obtient toujours l'acide blanc que ne souille ni colorant rouge ni colorant jaune. Là encore, il est suffisant d'admettre que l'acide blanc est engendré directement sous sa forme définitive, sans le secours d'aucune forme intermédiaire.

Cet acide fond instantanément au bloc d'or à 211° en se décomposant. A la différence de son isomère jaune, il est très peu soluble dans la plupart des solvants.

La question se pose de savoir si cet acide est identique à celui que Bogert et Ritter ont réussi à isoler et pour lequel, d'ailleurs, il n'a pas été communiqué de point de fusion (32).

La description donnée par ces auteurs ne m'a pas permis de reproduire leur technique, faute sans doute d'un de ces détails qui sont subalternes pour une préparation courante, mais qui se révèlent essentiels ici, comme on vient de le voir, avec des corps aussi prompts à évoluer que les acides en question.

Il est à supposer que Bogert et Ritter ont traité leur solution aqueuse après qu'elle eût dépassé le stade d'évolution correspondant à l'obtention, non seulement de l'acide mono-

hydraté pur, mais même à celle d'un mélange de cet acide avec l'acide jaune dihydraté. D'ailleurs la vitesse de dissolution dans l'eau froide des cristaux du sel dihydraté n'est pas très grande : pour peu que l'on soit tenté de tiédir pour l'accélérer, il est très facile de dépasser le stade correspondant à la précipitation d'acide jaune dihydraté pur pour aboutir à celui où l'on recueille un mélange des deux acides dihydratés jaune et blanc. C'est ce qui explique d'une part que Bogert et Ritter aient pu obtenir l'acide blanc, et d'autre part que Kugel n'en ait pas soupçonné l'existence : il a dû aboutir à des mélanges des acides jaunes mono et dihydratés, beaucoup plus difficile à séparer que les mélanges des acides dihydratés blanc et jaune.

Ce raisonnement, qui suit pas à pas le mécanisme des transformations successives de la solution aqueuse, tel que j'ai pu le mettre en lumière, sans s'opposer aux quelques détails publiés par Bogert et Ritter, présente l'avantage sur celui de ces auteurs de ne pas ramener la présence de l'acide blanc dans l'acide jaune, à celle, dans le colorant de Pechmann, d'un prétendu isomère dont j'ai montré que l'existence était peu vraisemblable (voir chap. II, 2^e partie).

Il en résulte que s'ils sont différents dans la forme, les deux modes d'obtention des acides blancs sont semblables quant au fond. En conséquence, il est justifié de considérer les acides eux-mêmes comme identiques.

D'ailleurs la comparaison de leurs propriétés chimiques renforce cette opinion. Les deux acides se transforment par chauffage en présence d'anhydride acétique en colorant rouge : j'ai caractérisé ainsi le colorant de Pechmann (point de fusion, seul et en mélange : 317°). De leur côté, Bogert et Ritter pensent qu'il se fait le pseudo-colorant de Kugel. Mais en montrant l'identité de ces deux produits, j'ai attiré l'attention sur la facilité avec laquelle on aboutit à l'une ou l'autre des formes cristallines selon la vitesse de refroidissement de la solution-mère. En définitive, les deux acides

blancs conduisent au même produit, c'est-à-dire au colorant de Pechmann.

Il existe cependant une légère différence en ce qui concerne la dissolution des acides dans les alcalis aqueux dilués : Bogert et Ritter obtiennent une solution rouge, alors que la solution que j'ai obtenue reste incolore. Je pense qu'on peut attribuer l'origine de cette différence à la présence, dans l'acide Bogert-Ritter, d'une impureté soluble en rouge dans les alcalis et formée vraisemblablement de l'acide jaune dihydraté.

L'acide blanc dihydraté apparaît donc comme le produit de l'isomérisation directe de l'acide jaune dihydraté, la transformation ayant lieu en phase aqueuse par l'intermédiaire du sel de potassium. De toute manière, il n'est pas à considérer comme résultant directement de l'attaque des colorants par les alcalis alcooliques.

4° *Dernier stade de l'évolution des solutions aqueuses salines.* — 48 heures après leur préparation à froid, ou après une demi-heure à 100°, les solutions aqueuses du sel dihydraté qui ont déjà pu fournir les 3 acides connus, ne donnent plus d'acide dihydraté blanc. On recueille alors un acide vraisemblablement blanc, très instable, qui se résinifie au cours des traitements en vue de sa purification. Pour cette raison, je n'ai pas pu en poursuivre l'étude ; néanmoins les solutions benzéniques de contrôle ne sont plus rouges (absence du colorant de Pechmann) mais jaunes sans fluorescence (absence du colorant jaune). Il en résulte que cet acide instable ne donne ni l'un ni l'autre de ces colorants par chauffage en présence d'anhydride acétique.

III. — Relations complémentaires entre les acides jaunes mono- et dihydratés, et le colorant jaune.

1° *Passage de l'acide monohydraté à l'acide jaune dihydraté.* — Nous avons signalé, Ch. Dufraisse et moi-même,

que la dissolution de l'acide monohydraté dans les alcalis aqueux, suivie de la reprécipitation par un acide, permettait d'aboutir à l'acide jaune dihydraté. On comprend maintenant, à la lumière des observations précédentes, le mécanisme de la transformation : la solution aqueuse formée est rouge et possède les mêmes propriétés que celle qui résulte de la dissolution dans l'eau des cristaux du sel dihydraté : en particulier, elle évolue de même manière. C'est donc que les alcalis, même faibles, sans action par ailleurs sur le colorant de Pechmann, sont capables d'ouvrir instantanément le seul cycle lactonique présent dans la molécule de l'acide monohydraté.

Ce fait était une difficulté tant qu'on admettait que la potasse alcoolique, alcali fort, n'ouvrait à froid qu'un des deux cycles du colorant de Pechmann. On ne concevait pas, en quelque sorte, que le bicarbonate pût réussir là où la potasse alcoolique avait échoué. Maintenant que l'on sait qu'en réalité les deux cycles du colorant sont attaqués, on comprend l'action des alcalis faibles sur un produit qui s'y dissout à la faveur de son carboxyle, et dont la structure non symétrique est certainement moins résistante que celle du colorant de Pechmann.

2° *Passage de l'acide jaune dihydraté à l'acide jaune monohydraté.* — Cette transformation constitue la réaction inverse de celle dont il vient d'être question. On peut la réaliser par l'intermédiaire du sel dihydraté cristallisé que l'on traite directement par un acide faible en milieu anhydre, ainsi qu'on l'a vu au début de ce chapitre. Mais on peut également dissoudre l'acide dihydraté dans un alcali faible : on obtient une solution rouge qui vire au jaune à la longue. Un acide reprécipite de la solution rouge — si l'on opère très rapidement — l'acide monohydraté. Donc, contrairement à ce qu'indiquent Bogert et Ritter, l'acide jaune dihydraté ne reprécipite pas inaltéré soit de ses solutions rouges, soit de ses solutions décolorées (33). On ne retrouve l'acide dihy-

draté initial qu'en traitant les solutions vieilles, devenues jaunes.

3° *Cas du colorant jaune.* — Puisque l'obtention des divers acides mono et dihydratés dépend, en dernière analyse, de la manière dont on traite le sel dihydraté, on comprend que les auteurs aient eu, à l'exemple de ce qui s'est passé pour le colorant rouge, des résultats contradictoires pour son isomère jaune.

Nous avons toujours traité, Ch. Dufraisse et moi-même, le sel provenant de l'attaque du colorant jaune, comme celui qui résultait de l'attaque du colorant rouge, en évitant toute perte de temps. Comme ces deux sels sont identiques, nous avons toujours obtenu l'acide monohydraté.

En opérant différemment, Bogert et Ritter ont toujours obtenu l'acide jaune dihydraté. La contradiction n'est donc que purement apparente et résulte uniquement du mode de travail.

Il est même curieux de constater que ni Bogert et Ritter, ni nous-mêmes n'ayions obtenu l'acide blanc dihydraté dans cette réaction qui le fournit aussi régulièrement que les deux autres.

4° *Analogie avec les phénomènes observés en chromatographie.* — On a vu que le colorant rouge en solution benzénique se fixe irréversiblement sur l'alumine, principalement sur l'alumine spéciale Merk. Le support se colore en rouge et se décolore après quelques heures. L'acide acétique libère de l'alumine rouge l'acide monohydraté, et de l'alumine décolorée l'acide dihydraté. On voit l'analogie qui existe entre ces phénomènes et ceux qui viennent d'être décrits à propos de l'hydrolyse alcaline puisque l'on parvient respectivement aux mêmes produits en traitant par un acide l'alumine rouge ou les solutions aqueuses rouges d'une part, l'alumine jaune ou les solutions jaunes d'autre part.

La seule différence réside en ce fait qu'on peut trouver des produits, tels l'alumine justement, qui n'ont pas la même action sur le colorant jaune puisqu'ils le laissent inaltéré.

IV. — Série homologue.

Les résultats qui viennent d'être mentionnés se retrouvent dans d'autres séries. Je bornerai la description à celle des acides jaunes monohydraté et dihydraté diméthylés, obtenus à partir du colorant diméthylé (*p*.tolyle-*p*.tolyle) dans des conditions absolument analogues à celles qui ont été rapportées pour la série de Pechmann ordinaire.

1° *Acide jaune monohydraté diméthylé* $C^{22}H^{18}O^5$. — Ce corps fond instantanément au bloc d'or à 269° avec décomposition. Il est relativement plus stable que l'acide monohydraté non méthylé : on peut aisément le purifier par recristallisation dans l'acétate d'éthyle sans craindre, si l'on n'insiste pas trop, de le voir se transformer en colorant rouge. On sait au contraire que l'acide correspondant de la série Pechmann simple est à ce point sensible à l'action de la chaleur que l'éther ordinaire est le seul solvant utilisable pour sa purification.

Analyse. — Subst. 4,520; CO^2 , 12,040; H^2O , 2,030. Trouvé o/o : C, 72,64; H, 5,02. Calculé pour $C^{22}H^{18}O^5$: C, 72,91; H, 5,01.

Chauffé seul ou en présence d'anhydride acétique, l'acide monohydraté diméthylé régénère le colorant diméthylé ainsi qu'en témoignent les points de fusion (seul et en mélange = 358°) et la comparaison des spectres d'absorption des solutions chloroformiques (fig. 15). Le colorant diméthylé ainsi régénéré a même été analysé :

Analyse. — Subst. 5,068; CO^2 , 14,180; H^2O , 2,150. Trouvé o/o : C, 76,34; H, 4,74. Calculé pour $C^{22}H^{16}O^4$: C, 76,72; H, 4,69.

2° *Acide dihydraté diméthylé* $C^{22}H^{20}O^6$. — Cet acide fond instantanément à 239° en se décomposant. Il se transforme par chauffage, seul ou en présence d'anhydride acétique, en colorant jaune diméthylé, isomère du colorant rouge. Ce

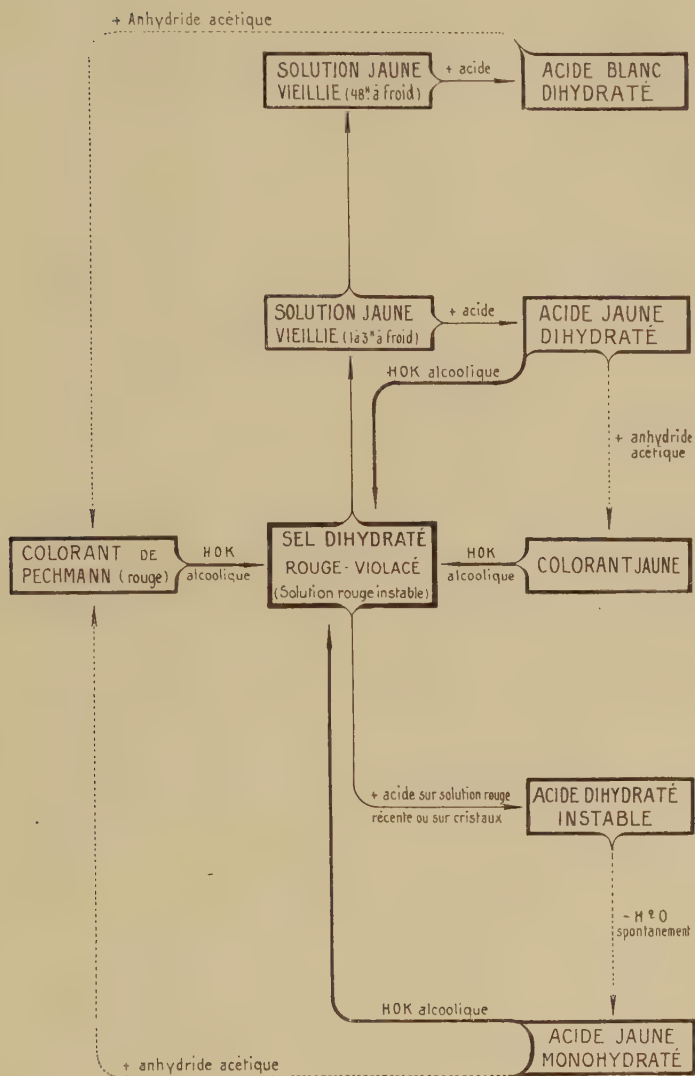


Tableau III

colorant jaune a été décrit à propos de l'isomérisation des colorants jaunes (chap. II, 3^e partie).

Analyse. — Subst. 2,895; CO_2 , 7,335; H_2O , 1,410. Trouvé o/o : C, 69,09; H, 5,45. Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{O}^6$: C, 69,43; H, 5,30.

V. — Tableau récapitulatif des transformations.

Le sel dipotassique de l'acide jaune dihydraté apparaît maintenant avec une importance accrue puisque c'est, le plus souvent, par son intermédiaire que l'on peut passer à volonté de l'un quelconque des corps de la famille du colorant de Pechmann à un autre. Il existe ainsi tout un réseau de transformations mutuelles entre les divers produits acides et les colorants, transformations qui ressortiront clairement du tableau récapitulatif ci-dessous, dressé pour la série de Pechmann ordinaire, mais dans lequel il n'a pas été fait mention de certaines réactions secondaires.

Dans ce tableau, les traits forts indiquent les réactions qui mènent au sel dihydraté; les traits fins, les réactions effectuées à partir du sel dihydraté, et les traits pointillés, les réactions qui se font sans l'intermédiaire du sel dihydraté.

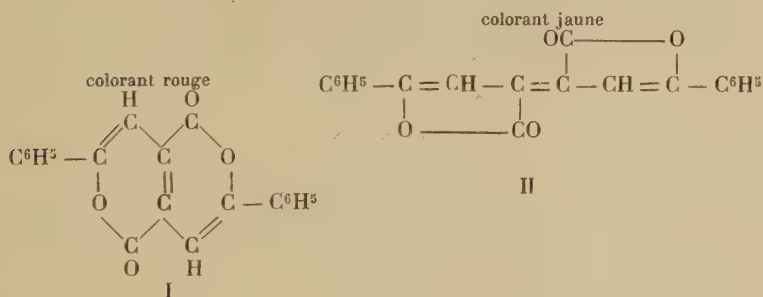
CHAPITRE IV

ÉTUDE SPÉCIALE DES CONSTITUTIONS DU COLORANT DE PECHMANN ET DES CORPS APPARENTÉS

Le problème de la constitution du colorant de Pechmann est resté bien longtemps sans solution, même provisoire. Puis, en l'espace de quelques années, quatre formules ont été données. Parmi les structures envisagées, celle de Kozniewski et Marchlewski a été facilement écartée, comme ne rendant pas compte de l'hydrolyse alcaline. Enfin, entre autres résultats, la synthèse nouvelle décrite au second chapitre permet de ne pas tenir compte des formules sans symétrie auxquelles on pourrait songer.

Il m'apparaîtrait peut-être prématuré de conclure de manière ferme en faveur d'une structure déterminée. La pluralité des formules proposées, reflet de la complexité du sujet, impose une certaine prudence. Je ne pourrai, dans ce qui va suivre, que développer les arguments nouveaux qui semblent renforcer l'opinion la plus récente, sans affirmer pour cela que les formules préconisées doivent être tenues pour définitives.

Formules proposées. — Il me semble que les faits expérimentaux actuellement connus s'expliqueraient bien en adoptant pour les colorants rouge et jaune les constitutions suivantes :



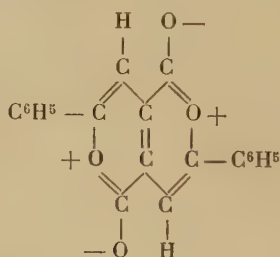
Il se trouve que Bogert et Ritter (34) ont déjà utilisé les mêmes formules, mais en inversant la destination qui leur est assignée présentement : selon ces auteurs la formule II correspondait au colorant rouge, la formule I au colorant jaune.

Dans notre travail précédent (35), Ch. Dufraisse et moi-même avons déjà montré que la formule naphtyrone I convenait mieux au corps rouge qu'au corps jaune. Nous nous sommes basés, pour étayer notre conviction, sur des considérations de stabilité et surtout de pouvoir chromophorique.

Bogert et Ritter avaient ébauché un intéressant rapprochement entre le chromophore fumaroïque II et celui de l'indigo. Ils croyaient y voir la raison profonde de la teinte du colorant. Mais en poursuivant le raisonnement, nous sommes parvenus à des conclusions opposées puisque nous avons établi que la formule II devait correspondre à un corps tout au plus jaune, mais sûrement pas rouge.

Aucune théorie ou fait nouveau n'étant intervenus depuis, je considère que notre raisonnement garde toute sa valeur démonstrative. En conséquence, il n'est pas indiqué d'attribuer à un corps rouge une formule du type II. C'est une des raisons pour lesquelles je conserve, de préférence à toute autre, la formule naphtyrone I pour le colorant de Pechmann.

Par contre, une formule du genre naphtyrylium que Ch. Dufraisse et moi-même avons proposée pour le colorant jaune, ne me paraît pas devoir être conservée (36) :



Cette formule correspond en effet à un type d'isomérisie, l'isomérisie électronique, à laquelle de récents travaux ne permettent plus d'attribuer la stabilité que nous lui supposons. Sans doute, d'après Eistert (37) et d'autres, certains cas d'isomérisie électronique seraient-ils observables, mais seulement en mélanges tautomériques et dans une proportion toujours minime, ne dépassant pas 2 à 3 o/o.

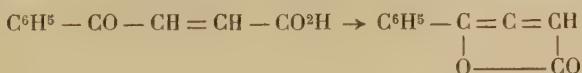
Je montrerai un peu plus loin les raisons qui m'ont fait préférer, pour le colorant jaune, la formule fumaroïque II.

I. — Colorant rouge.

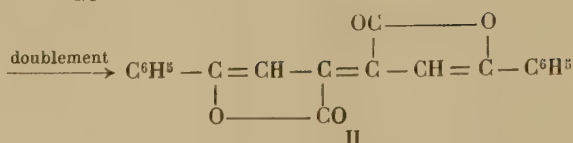
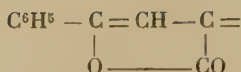
Avant d'aborder les arguments qui découlent du présent travail, il est encore nécessaire de montrer que les nouvelles formules rentrent dans le cadre des anciennes synthèses. Elles seraient en effet à rejeter si l'on ne pouvait imaginer de mécanisme simple permettant de passer des formules des diverses matières premières à celle du composé final. A cette occasion, les mécanismes anciennement admis vont être discutés.

a) *Synthèse de Pechmann proprement dite, à partir de l'acide benzoylacrylique.*

Bogert et Ritter ont imaginé un processus selon lequel une lactone de cet acide interviendrait transitoirement.



Il y aurait migration en β de l'atome d'hydrogène en α et doublement après réarrangement des liaisons :

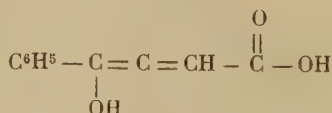


colorant rouge selon Bogert et Ritter

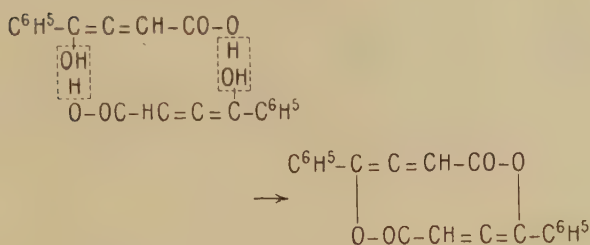
On peut dire de ce mécanisme que la formation de la lactone allénique en cycle court, à cinq chaînons, n'est peut-être pas très vraisemblable. Un tel cycle en effet doit être soumis à de fortes tensions, en raison de la rigidité du groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{C}^1 = \text{C}^2 = \text{C}^3 \diagdown \end{array}$. D'une part, la cyclisation nécessiterait un effort de flexion important ; d'autre part, il ne faut pas oublier que les liaisons des carbones 1 et 3 qui doivent se souder aux liaisons du groupe $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}- \\ | \\ \text{O} \end{array}$, sont dans des

plans rectangulaires, ce qui augmente encore la difficulté de cyclisation en imposant au groupe $\begin{array}{c} \diagup \text{C} = \text{C} = \text{C} \diagdown \end{array}$ un effort de torsion.

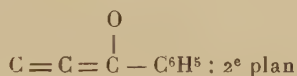
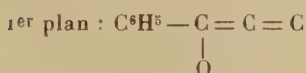
Il en résulte qu'un composé tel que la lactone allénique de l'acide benzoylacrylique a peu de chances de s'édifier, même transitoirement, par cyclisation directe. Mais il ne faut pas en déduire qu'aucun terme allénique intermédiaire n'est susceptible d'existence. Bien au contraire, je vais montrer qu'on peut s'appuyer sur la formation d'un composé allénique à chaîne ouverte — donc sans tensions — pour construire la formule naphtrynone. Il s'agit de l'acide benzoylacrylique lui-même, écrit sous forme énolique :



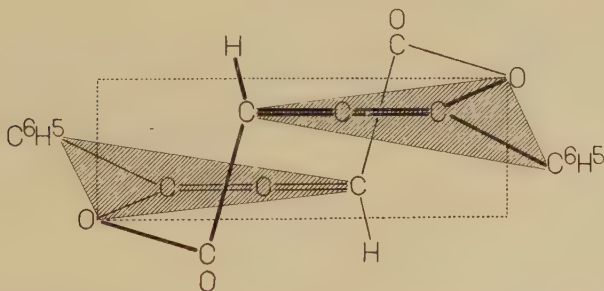
dont il suffit de faire réagir deux molécules *l'une sur l'autre*,



Le cycle à dix chaînons qui en résulte est sans tension appréciable, ainsi qu'on peut s'en rendre compte par un examen plus détaillé. En effet, ce cycle est gauche; il se distribue dans deux plans parallèles comprenant chacun les deux groupes suivants :



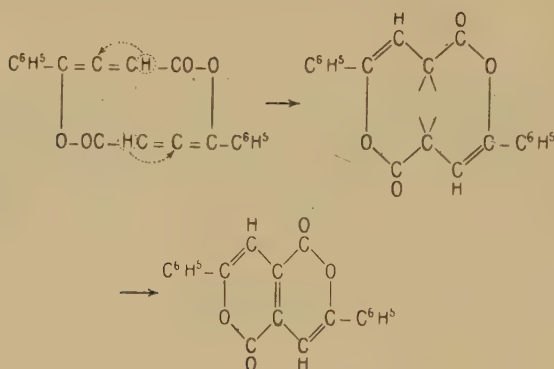
Ces deux groupes sont reliés par les ponts carbonyles —CO—. C'est ce que l'on peut représenter en perspective de la manière suivante :



Dans cette figure, les deux plans parallèles dont il vient d'être fait mention sont couverts de hachures. Le plan figuré par le rectangle en traits pointillés est perpendiculaire aux deux plans précédents et il partage la molécule en deux parties, l'une étant devant (traits gras), l'autre derrière (traits fins).

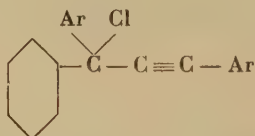
Il n'y a donc pas d'impossibilité d'ordre structural et spécial à imaginer une telle molécule.

Le mécanisme de la transformation se poursuit par la double migration des atomes d'hydrogène : le cycle redevient plan et se soude par le milieu après réarrangement des liaisons.

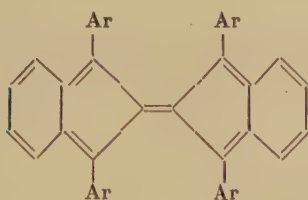


Il n'y a donc aucune difficulté à passer de la formule de l'acide benzoylacrylique à celle de la naphthyrone.

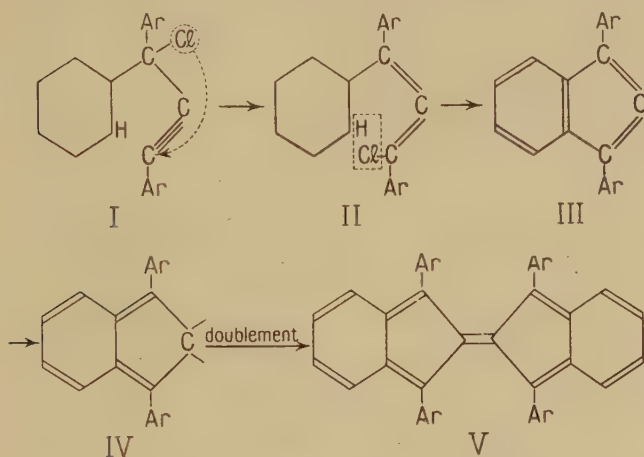
Avant de poursuivre l'examen des anciennes synthèses je crois utile d'ouvrir une parenthèse se rattachant au mécanisme précédent, afin de montrer, par analogie, que les cycles alléniques courts, à cinq chaînons, sont peu satisfaisants : il s'agit de la synthèse des arylnaphtacènes (anciens rubènes) à partir des esters chlorhydriques des diarylaryl-éthynylméthyles (Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et collaborateurs) (38) :



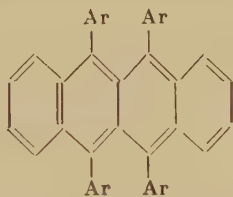
Pendant plusieurs années, une formule bis-indénique fut attribuée aux rubènes :



et l'on avait imaginé, pour la synthèse, un mécanisme analogue au premier de ceux qui viennent d'être discutés, avec formation intermédiaire d'un cycle allénique court (III).



Or, pour de très nombreuses raisons, Ch. Dufraisse et ses collaborateurs ont été amenés à rejeter la formule bis-indénique pour la remplacer par une formule naphtacénique (3g) :

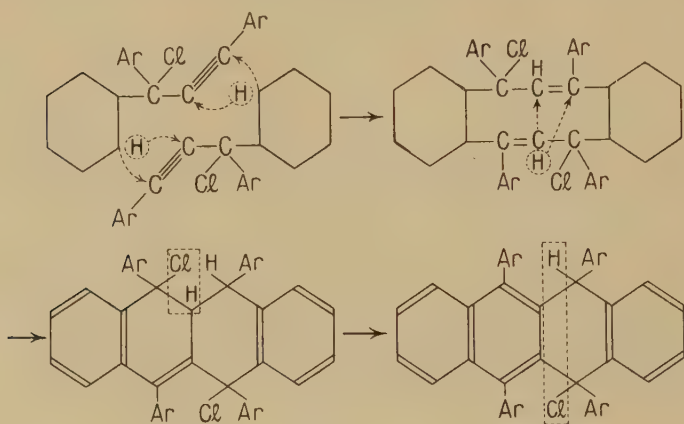


Aujourd'hui, la structure naphtacénique des rubènes ne fait plus de doute. Elle s'appuie sur de nombreux faits expé-

mentaux, en particulier sur une synthèse directe du tétra-phénylnaphtacène (ancien rubrène) à partir de corps à structure naphtacénique, la dihydroxynaphtacènequinone (40).

On est en droit de se demander pour quelle raison la structure bis-indénique ne s'est pas édifiée à partir de matières premières dont il est bien connu que le squelette a, en général, grande tendance à former celui de l'indène. C'est vraisemblablement, dans le cas particulier étudié, en raison de la difficulté de formation du composé III.

On peut alors construire la molécule naphtacénique par un mécanisme qui se rapproche de celui que je viens d'indiquer pour le colorant de Pechmann (41) : une double condensation sur triple liaison donnerait un dibenzocyclodécadiène, lequel, par condensation ultérieure, passerait au naphtacène.



On remarquera l'analogie qui existe entre ce mécanisme et celui par lequel on peut passer de l'acide benzoylacrylique au colorant de Pechmann (formule naphtrynone). Dans les deux cas on évite la formation d'un cycle allénique court d'une part, et d'autre part, on forme, comme intermédiaire, une molécule à grand cycle.

Ce rapprochement avec un type bien étudié de réaction

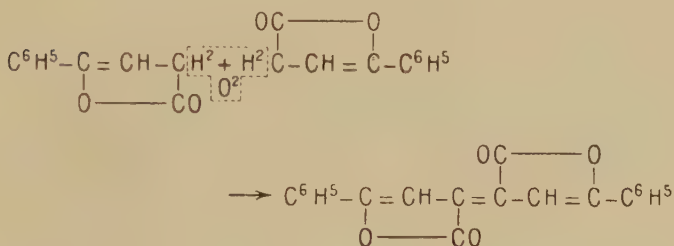
rend plus vraisemblable encore celui qui vient d'être proposé.

Cette parenthèse relative à la synthèse des rubrènes étant fermée, l'examen des anciennes synthèses des colorants de Pechmann va être poursuivi.

b) Synthèse de Kugel

à partir de la γ -phényl- Δ^{β} -crotonolactone.

La phénylcrotolactone serait oxydée par le chlorure ferrique, il y aurait départ des deux hydrogènes en α et soudure des restes divalents ⁽¹⁾.

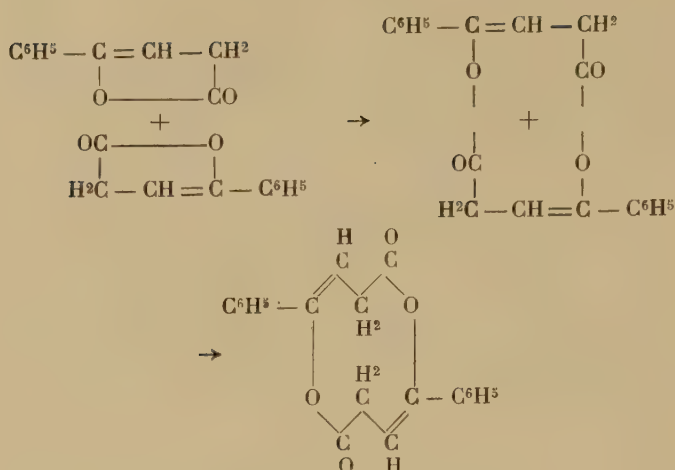


Ce mécanisme est trop simple et trop direct pour représenter une réaction à faible rendement (environ 10 o/o). Il y a précisément dans la mauvaise marche de la réaction, l'indice d'une complexité insoupçonnée, complexité que l'on peut mettre en accord avec la formule naphtyrone et qui implique, pour le méthylène α de la lactone, une réactivité moindre que celle qui lui est impartie généralement.

Le mécanisme serait le suivant :

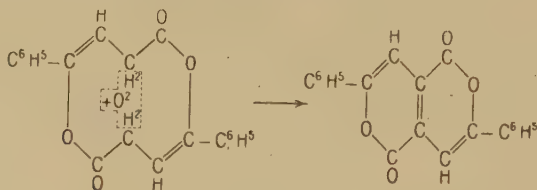
Deux molécules de lactone subiraient, avant toute oxydation, une alcoololyse qui reviendrait à un échange des liaisons des groupes oxhydryles et carboxyles des fonctions olide :

(¹) En réalité Bogert et Ritter sont conduits, dans cette réaction à la formule cis. Si l'isomérisie cis-trans est théoriquement possible, elle ne correspond pas à la réalité. Mais cette particularité est sans importance dans le présent raisonnement.



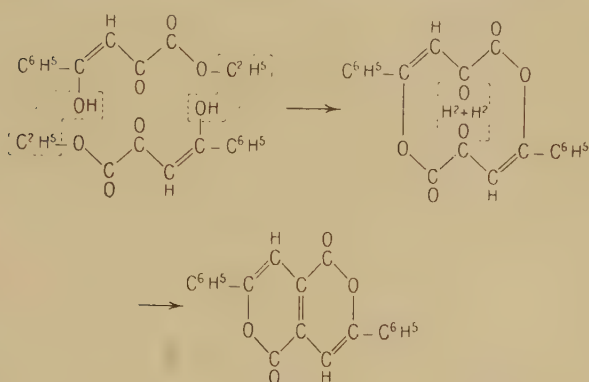
Ce premier stade de la réaction, correspondant à une ouverture de la lactone, ne serait pas facilement réalisable en milieu acide; c'est ce qui expliquerait le mauvais rendement. De plus, il conduirait à une molécule à grand cycle, analogue, au degré d'oxydation près, à celle dont on a vu l'existence vraisemblable à propos de la synthèse de v. Pechmann.

Le composé intermédiaire formé s'oxyderait ensuite facilement en donnant le colorant de Pechmann.



c) *Synthèse de Dufraisse et Chovin*
à partir du benzolpyruvate d'éthyle.

Elle s'effectue avec des rendements encore plus mauvais, de 3 à 6 o/o. Elle se ramènerait à la précédente, avec cette différence qu'il s'agit là d'une réduction au lieu d'une oxydation.



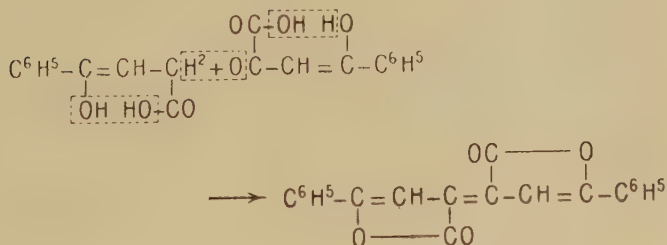
En résumé la structure de la naphtyrone s'édifie par les diverses réactions de synthèse au moins aussi naturellement que toute autre des structures suggérées par les auteurs.

Il est à remarquer que, dans chacun des trois cas examinés, il fut fait appel à l'existence intermédiaire d'une molécule à grand cycle. Cette particularité n'est pas sans intérêt ainsi qu'on le verra dans ce qui va suivre.

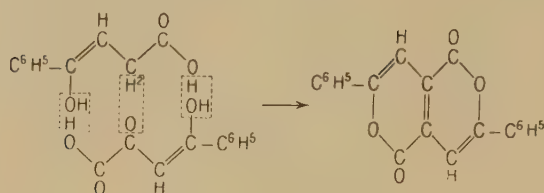
Quelques arguments nouveaux en faveur des formules proposées. — Si les anciennes synthèses ne permettent pas de choisir délibérément, pour le colorant de Pechmann, entre les formules I et II, il n'en est pas de même en ce qui concerne la nouvelle préparation, décrite dans le second chapitre.

Il faut remarquer tout d'abord que l'on peut disposer, sur le papier, les formules des matières premières, acides aroylpropionique et aroylpyruvique, de manière à aboutir, pour le colorant, aux deux formules en cause.

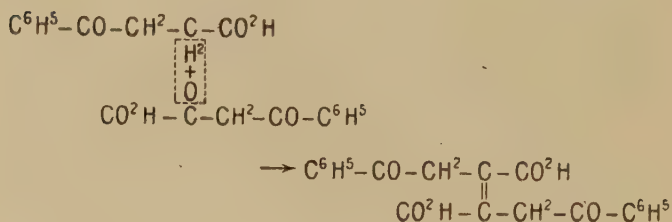
1° Formule fumaroïque :



2° Formule naphtyrone :

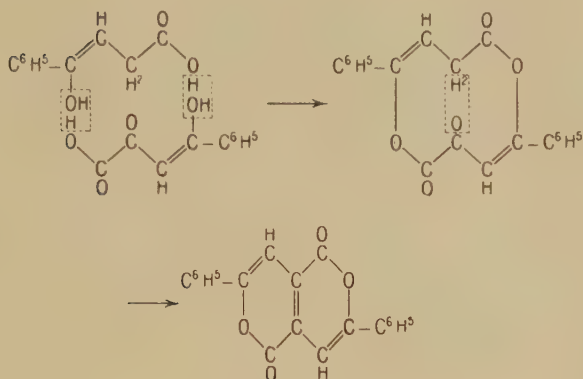


Ce mode de formation est moins habituel ; il appelle d'ailleurs quelques remarques : des trois condensations, la première à se produire n'est certainement pas celle du centre car il en résulterait intermédiairement le composé connu sous le nom d'acide jaune dihydraté et dont la formule, donnée par Bogert et Ritter, n'a pas lieu d'être retouchée :

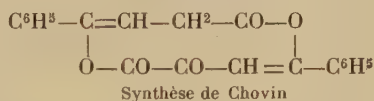
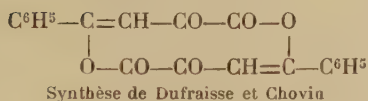
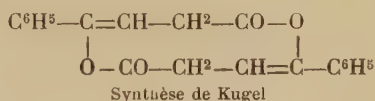
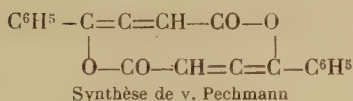


Or l'acide jaune dihydraté ne se cyclise qu'en colorant jaune et non en rouge, et il n'a jamais été décelé de colorant jaune dans le produit de la réaction à partir des acides libres : par suite, la réaction débute fort vraisemblablement par les deux condensations latérales.

Il en résulte la production d'un composé intermédiaire à grand cycle, qui se déshydraterait en donnant le colorant de Pechmann :

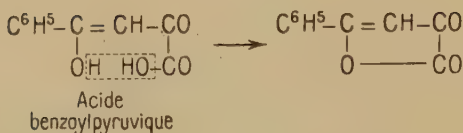
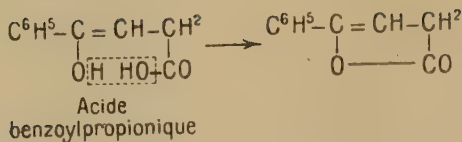


Il est intéressant de faire ici un rapprochement entre cette synthèse et les trois autres anciennement connues : on retrouve, pour des réactions fort différentes, des intermédiaires de même squelette carboné qui ne se distinguent que par leur degré d'oxydation :

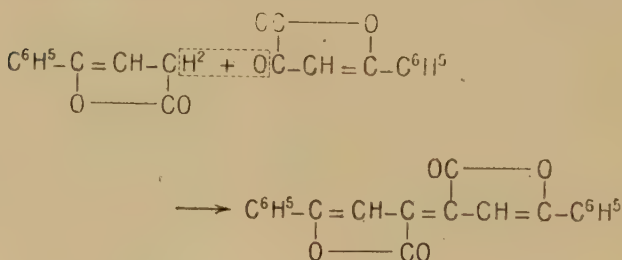


Il y a là une unité dans les divers mécanismes qu'il était utile de souligner. Je vais même montrer que cette manière de voir s'oppose à admettre la formule fumaroïque, bien que l'on puisse, avec cette formule, reproduire le raisonnement de la page précédente relatif à l'ordre des condensations.

Si donc la formule fumaroïque représentait effectivement le colorant de Pechmann, il faudrait admettre, pour expliquer la synthèse à partir des acides aroylpropionique et aroylpyruvique, que les premières condensations correspondent aux cyclisations des acides eux-mêmes :



La synthèse se ramènerait donc à faire réagir les acides pris à l'état de lactones préalablement formées : on condenserait ainsi la lactone de l'acide benzoylpropionique sur une lactone hypothétique de l'acide benzoylpyruvique.



Le raisonnement conduit donc à envisager des variantes de la réaction principale. Je vais montrer que ces variantes ont pour conséquence le rejet de la structure fumaroïque.

1° Lactonisations séparées préalables.

Si au lieu de faire réagir dans un même tube à essais le mélange des deux acides de départ et du catalyseur, Br³P, dans les conditions décrites précédemment, on fait réagir séparément l'acide benzoylpropionique et la moitié du catalyseur d'une part, l'acide benzoylpyruvique et l'autre moitié du catalyseur d'autre part, et si on mélange les solutions

résultantes pour poursuivre l'essai, le colorant ne se forme pas ou se forme avec de très mauvais rendements.

On peut en conclure que la coexistence des acides de départ est nécessaire pour que le colorant puisse prendre naissance.

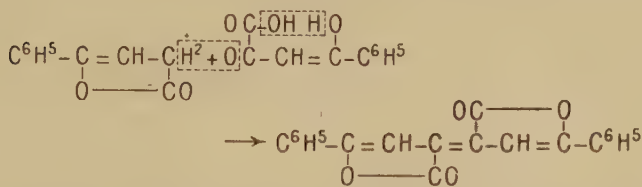
Néanmoins une objection se présente : il se pourrait que la lactone hypothétique de l'acide benzoylpyruvique fût à ce point instable, qu'elle ait déjà complètement disparu avant le mélange des solutions : on comprendrait alors que le colorant ne se soit pas formé. Il est facile de répondre à cette objection en faisant réagir à part l'acide benzoylpropionique et la totalité du catalyseur et en ajoutant l'acide benzoylpyruvique par petites portions. Le rendement en colorant est très fortement abaissé, ce qui confirme la conclusion précédente.

2° Emploi de lactones préalablement formées.

Cet essai est limité à la seule lactone de l'acide aroylpropionique puisqu'on n'a jamais isolé la lactone de l'acide aroylpyruvique.

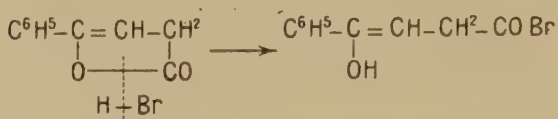
Si la formule fumaroïque représentait le colorant de Pechmann, le remplacement de l'acide benzoylpropionique par sa lactone devrait avoir pour conséquence une augmentation du rendement.

En effet, d'une part, la lactone étant déjà cyclisée, il n'y a plus que deux molécules d'eau à enlever au lieu de trois :

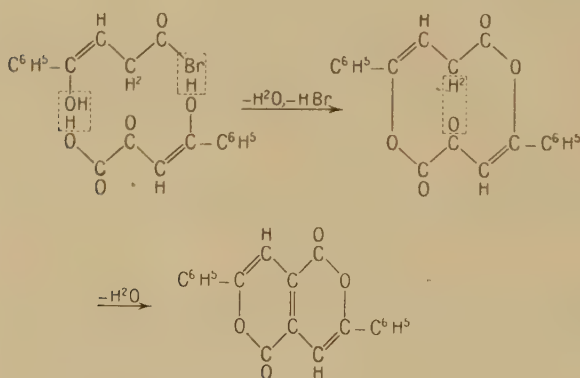


D'autre part, le méthylène α de la lactone semblerait, d'après la synthèse de Kugel et toujours en admettant la formule fumaroïque, plus réactif que le méthylène α de l'acide libre : la condensation avec le carbonyle cétonique α de l'acide benzoylpyruvique (schéma ci-dessus) devrait donc être plus

facile. Or, il n'en est rien, le rendement est au contraire bien plus bas. On comprend qu'il en soit ainsi si la lactone est obligée de subir une ouverture préalable afin de réagir selon le schéma déjà donné pour les acides libres. Il se ferait, par exemple dans ce cas, un bromure d'acide sous l'influence de l'acide bromhydrique toujours présent dans le milieu riche en tribromure de phosphore :



Ce bromure d'acide benzoylpropionique réagirait facilement sur l'acide benzoylpyruvique avec le même intermédiaire que précédemment :



En résumé, l'expérience impose comme conclusions :

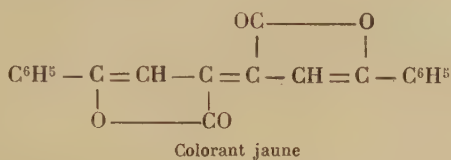
1° Que les acides (en chaîne ouverte) doivent coexister dans la même phase.

2° Que des cyclisations séparées ou préalables ont une grosse influence sur le rendement, lequel est très fortement abaissé.

On reconnaît là les arguments grâce auxquels on peut rejeter la formule fumaroïque au profit de la formule naph-tyrone.

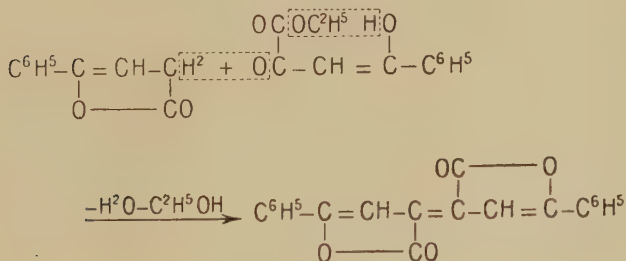
II. — Colorant jaune.

J'ai indiqué au tout début de ce chapitre qu'il me paraissait possible d'assigner au colorant jaune la formule fumaroïque autrefois attribuée à son isomère rouge :



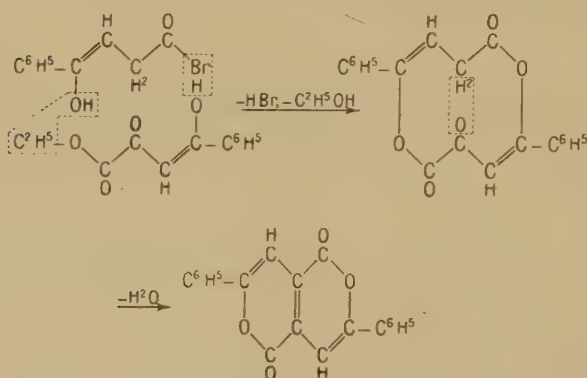
Je vais montrer que l'on peut trouver dans certaines variantes de la nouvelle synthèse des arguments susceptibles de renforcer cette opinion, tout en écartant cette même formule pour le colorant rouge.

Certaines de ces variantes font apparaître l'isomère jaune : tel est le cas, par exemple, de la réaction faisant appel à la lactone de l'acide benzoylpropionique et au benzoylpyruvate d'éthyle. Le colorant jaune résulterait de la condensation directe de la lactone, sans ouverture préalable de son cycle, selon le schéma suivant :

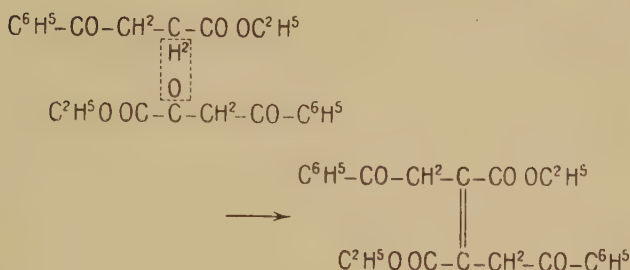


le mauvais rendement s'expliquerait par le fait, déjà mentionné, que le méthylène α de la lactone n'est pas très réactif.

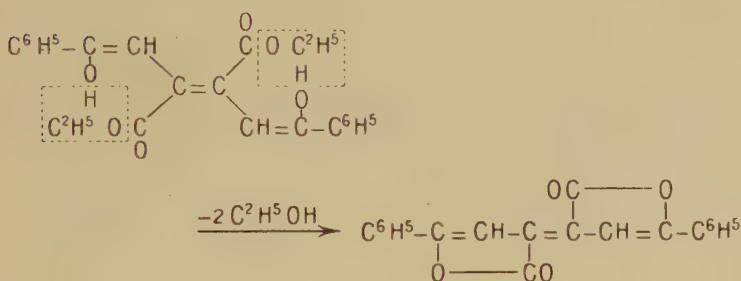
La formation simultanée du colorant rouge dans cette réaction ressortirait du processus précédent : ouverture préalable de la lactone et production intermédiaire d'un bromure d'acide benzoylpropionique; il y aurait élimination d'une molécule d'eau, d'une molécule d'alcool, et d'une molécule d'acide bromhydrique.



Une autre variante dans laquelle se forme également le colorant jaune peut être invoquée pour étayer sa constitution fumaroïque : il s'agit de la condensation des esters éthyliques des acides benzoylpropionique et benzoylpyruvique. Cette condensation doit s'accompagner de l'élimination de deux molécules d'alcool et d'une molécule d'eau. On admet généralement que le départ des éléments de l'alcool est moins aisé que celui des éléments de l'eau. D'autre part, la fonction ester est à considérer comme plus activante vis-à-vis du carbonyle en α que la fonction acide libre. On comprend que pour ces deux raisons la condensation se réalise de préférence entre les carbones centraux, avec formation intermédiaire de l'ester diéthylique de l'acide jaune dihydraté.



Cet ester se cycliserait, comme l'acide libre, en colorant jaune. Il suffit pour le voir de l'écrire sous forme diénolique, avec une autre orientation :

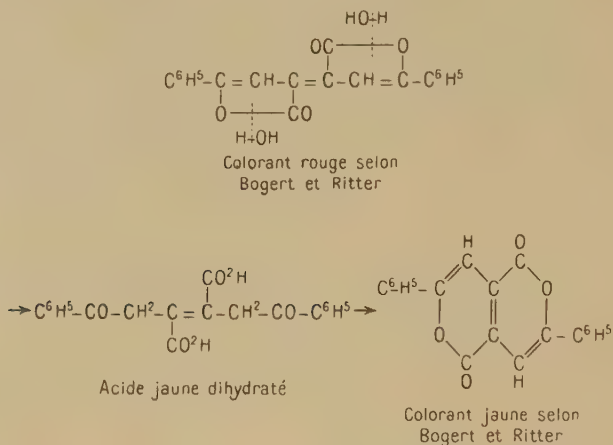


En résumé, les deux nouveaux modes de formation du colorant jaune sont en faveur de sa constitution fumaroïque. Mais ce ne sont pas les seuls arguments que l'on puisse invoquer.

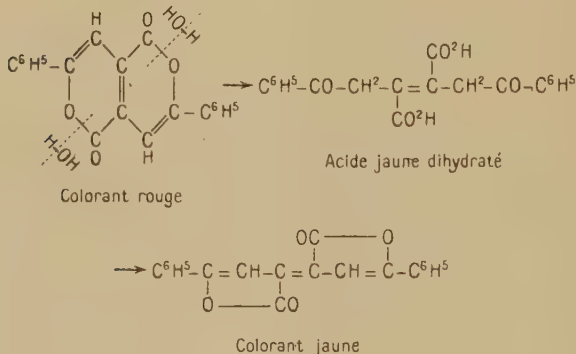
1° J'ai rappelé au début de ce chapitre que Ch. Dufrasse et moi-même avons démontré que le chromophore de la formule fumaroïque n'est capable de développer qu'une teinte jaune tout au plus; c'est précisément le cas du colorant en question.

2° Tout système de formule doit pouvoir expliquer le passage du colorant rouge au colorant jaune par l'intermédiaire de l'acide jaune dihydraté. Dans l'ancienne conception de

Bogert et Ritter, cette transformation s'effectuait par les réactions suivantes :



L'inversion des formules conserve bien la relation :



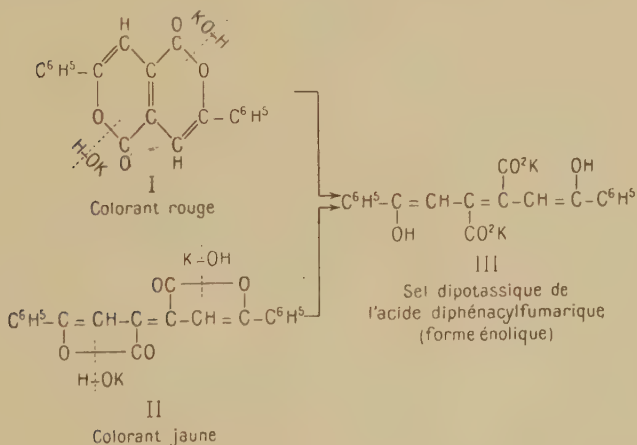
Il est à noter en outre, que cette transformation fixe la position dans l'espace des quatre groupements qui échangent leurs valences avec les deux carbones centraux, reliés entre eux par une double liaison : la formule trans (fumaroïque) convient mieux que la formule cis (maléique).

III. — Les divers acides résultant de l'hydrolyse alcaline.

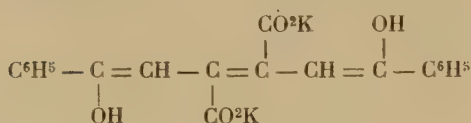
Sur les trois formules qui ont été données relativement aux acides résultant de l'hydrolyse alcaline, deux seulement seront conservées, celles des acides jaune mono et dihydratés. Pour l'acide blanc dihydraté, une autre formule sera proposée. Je vais montrer que ces trois formules sont en accord avec les faits expérimentaux connus.

1° *Acide jaune dihydraté.* — Sa formule a été donnée par Bogert et Ritter : c'est l'acide diphénacylfumarique (V). Je montrerai seulement quels sont, avec le nouveau système de formule, les intermédiaires nécessaires de la formation de l'acide en question.

On sait que le sel dipotassique de l'acide dihydraté résulte, entre autres, de l'action de la potasse alcoolique sur les colorants rouge (I) et jaune (II). On sait en outre que ce sel est très fortement coloré, et de plus, qu'il est instable en solution. J'admettrai, comme Bogert et Ritter l'ont fait avant moi, qu'il correspond à la forme diénolique de l'acide diphénacylfumarique (III), et c'est ce qui résulte des équations de réaction :

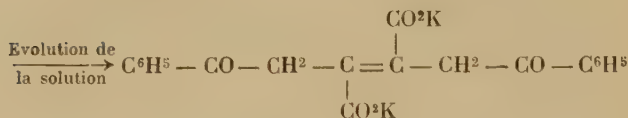


La solution aqueuse de ce sel, rouge dès qu'on vient de la préparer, évolue. Dès qu'elle est décolorée on peut en retirer l'acide jaune dihydraté ordinaire, sans qu'il soit besoin d'imaginer une forme transitoire quelconque (se reporter à la partie expérimentale, chapitre III); la solution décolorée renferme donc la forme dicétonique du sel (IV), et l'acide jaune ordinaire stable est également sous forme dicétonique (V) :



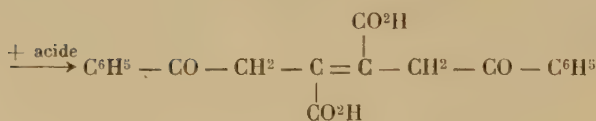
III

Sel diénolique rouge



IV

Sel dicétonique jaune



V

Acide dicétonique jaune.

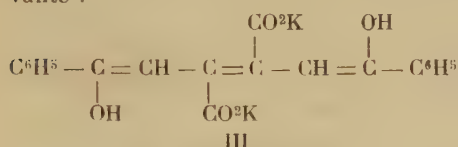
On retrouve ainsi les mêmes conclusions que celles auxquelles étaient parvenus Bogert et Ritter.

2° *Acide jaune monohydraté*. — Sa formule (VIII) a déjà été donnée par Ch. Dufraisse et moi-même. Il n'y a pas lieu de la retoucher. Voici par quel mécanisme se forme l'acide jaune monohydraté. On distinguera deux cas, comme dans la partie expérimentale :

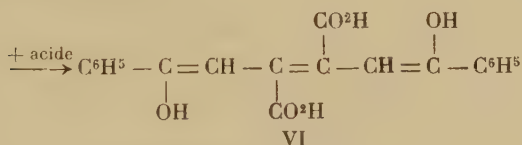
1° On sait que l'acide monohydraté résulte de l'action d'un acide faible sur le sel dihydraté, avant toute évolution de ce

dernier : le premier stade de cette action est sans contredit la mise en liberté de l'acide dihydraté sous sa forme diénolique (VI). J'ai montré que cet acide était instable et qu'il conduisait instantanément par monocyclisation à une forme instable de l'acide monohydraté, puis à l'acide monohydraté lui-même.

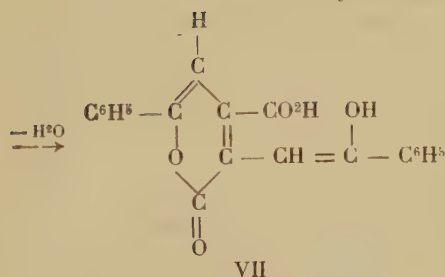
Le cycle de l'acide monohydraté sera obligatoirement à 6 chaînons car nous avons montré, Ch. Dufraisse et moi-même, qu'une deuxième cyclisation conduit au colorant rouge. Or on a vu précédemment la constitution bicyclique hexagonale probable du colorant rouge. On admettra encore que l'acide monohydraté instable est sous forme éno-lique (VII) et l'acide monohydraté ordinaire sous forme cétonique (VIII). Il en résulte la chaîne de transformations suivante :



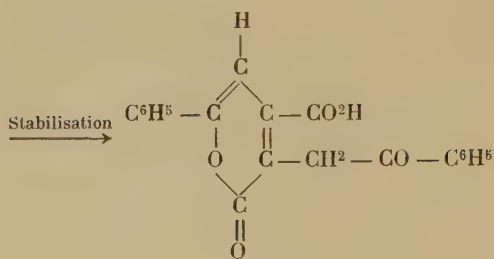
Sel dihydraté diénolique



Acide dihydraté diénolique instable

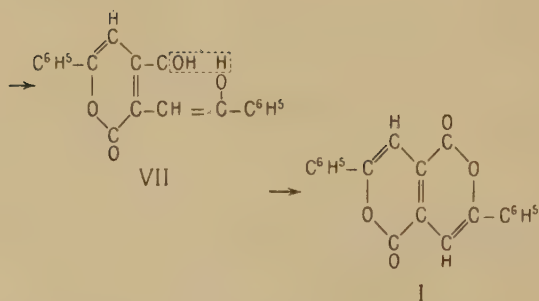
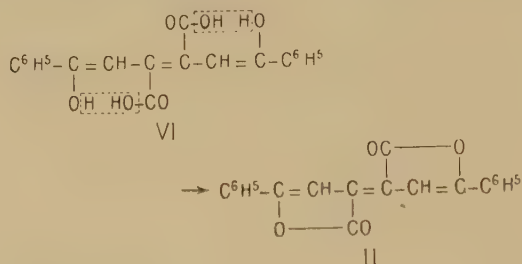


Acide monohydraté monoénolique instable

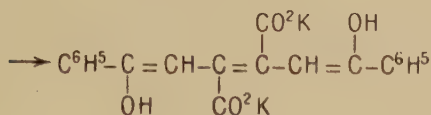
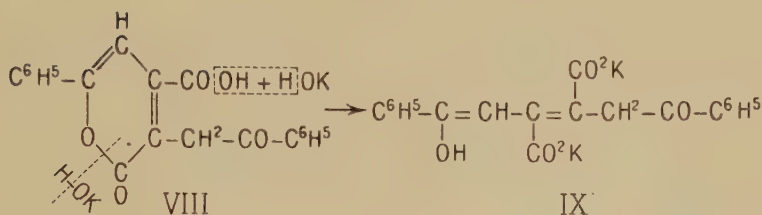


Acide monohydraté ordinaire

2° Si l'on fait réagir un acide fort sur le sel dihydraté, il se forme, en outre, les colorants jaune (II) et rouge (I) qui résultent respectivement de la dilactonisation de VI et de la monolactonisation de VII :



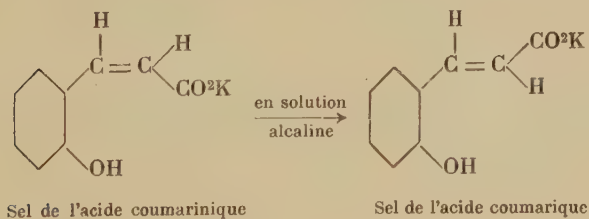
Passage de l'acide monohydraté au sel dihydraté. — On comprend la formation du sel dihydraté à partir de l'acide monohydraté en admettant le passage par une forme transitoire (IX) monoénolique-monocétonique :

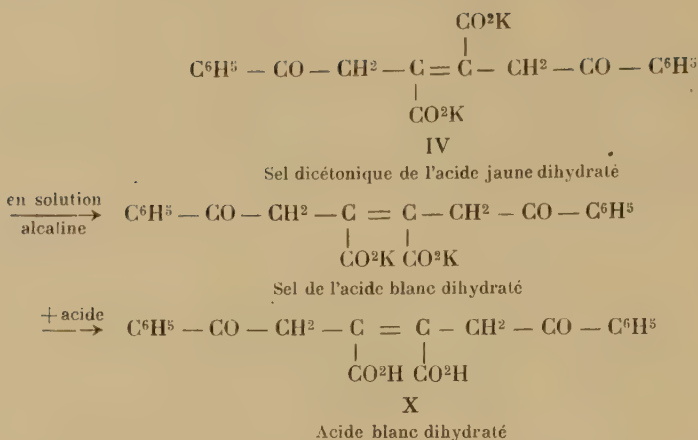


III

3° *Acide blanc dihydraté*. — Bogert et Ritter avaient admis pour constitution de l'acide blanc dihydraté, celle de l'acide diphénacylmaléique, isomère *cis* de l'acide jaune dihydraté *trans* (42). Mais ces auteurs supposaient que cet acide venait du colorant dit de Kugel, qu'ils tenaient pour isomère *cis* du colorant de Pechmann, *trans* (anciennes formules fumaroïques).

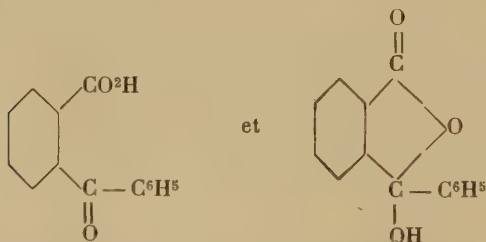
J'ai démontré, d'une part que l'isomérisation *cis-trans* n'existe pas pour les colorants de Pechmann-Kugel, d'autre part que le sel de l'acide blanc dihydraté résulte de l'isomérisation spontanée du sel dicétonique de l'acide jaune dihydraté II. La filiation n'est donc certainement pas la même que celle que Bogert et Ritter avaient imaginée. On pourrait néanmoins conserver à l'acide blanc la formule *cis* (X), l'isomérisation se faisant en phase aqueuse alcaline, à l'exemple de ce qui a lieu pour les acides coumariniques et coumariques (43):



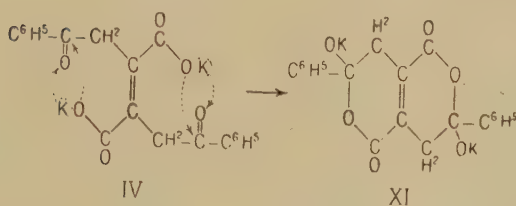


Mais une difficulté se présente : la cyclisation de cet acide en colorant rouge (I) ne peut s'interpréter d'aucune manière. Il faudrait, ce qui est bien improbable, imaginer une nouvelle isomérisation sous l'action de l'anhydride acétique, isomérisation qui conduirait intermédiairement à un acide trans différent de l'acide trans connu puisque ce dernier ne se cyclise qu'en colorant jaune.

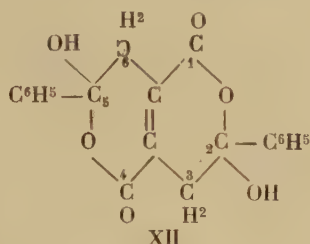
Je préfère voir dans l'acide blanc dihydraté un exemple de ce qui se passe à propos de l'acide *o*-benzoylbenzoïque dont on connaît, en dehors de la forme normale, une forme cyclisée :



Le sel de l'acide blanc dihydraté serait déjà cyclisé (XI), et par le même mécanisme, à partir du sel dipotassique de l'acide jaune dihydraté dicétonique :

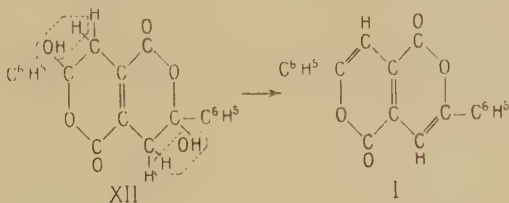


L'acide libre aurait par conséquent la structure suivante XII :



Cette manière de voir se trouve confirmée par des considérations de solubilité : l'acide blanc est bien moins soluble dans les solvants organiques que ne l'est son isomère jaune, à formule ouverte.

Il est à remarquer d'autre part qu'un corps qui répond à la structure (XII) n'a aucune raison d'être coloré, tout au moins doit-il avoir une couleur moins accentuée que celui qui correspond à la formule ouverte V, et qui est jaune. On comprend alors facilement que le départ de $2\text{H}^2\text{O}$ aux dépens des éléments fixés sur les carbones 2-3 et 5-6 conduise d'une manière exclusive au colorant de Pechmann (I).



Le squelette carboné du colorant de Pechmann préexistant dans l'acide blanc dihydraté, il ne peut se former, par déshydratation, que le colorant lui-même et non un quelconque isomère. On n'aurait pas été sûr qu'il en fût ainsi si l'acide blanc avait eu une structure éthylénique ouverte, en raison de l'incertitude qui règne parfois dans les relations entre certains composés éthyléniques et leurs dérivés de cyclisation.

Figures de Hartley corrigées

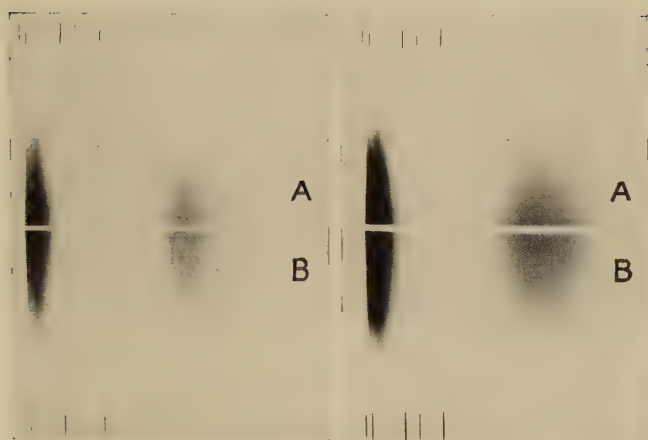


Fig. 5. — Identification
des colorants de Pechmann.
A : colorant phényle-*p* tolyle.
B : colorant *p*.tolyle-phényle.

Fig. 7. — Identification
des colorants de Pechmann.
A : colorant phényle- β .naphthyle.
B : colorant β .naphthyle-phényle.

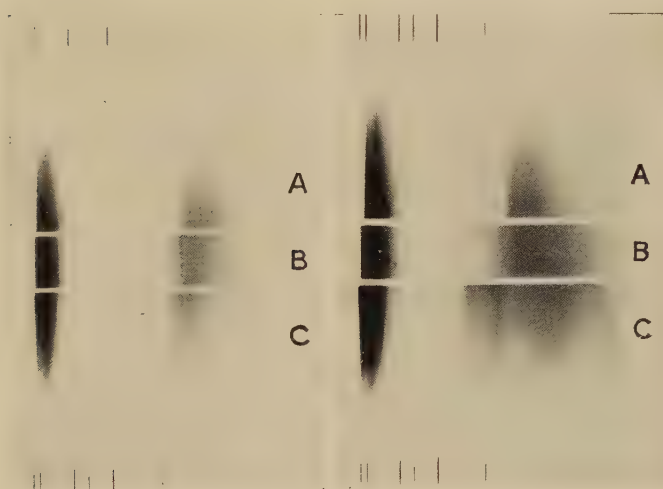


Fig 6: — Comparaison des
spectres des colorants rouges.
A : phényle-phényle.
B : phényle-*p*.tolyle.
C : *p*.tolyle-*p*.tolyle.

Fig. 8. Comparaison des
spectres des colorants rouges.
A : phényle-phényle.
B : phényle- β .naphthyle.
C : β .naphthyle- β .naphthyle.

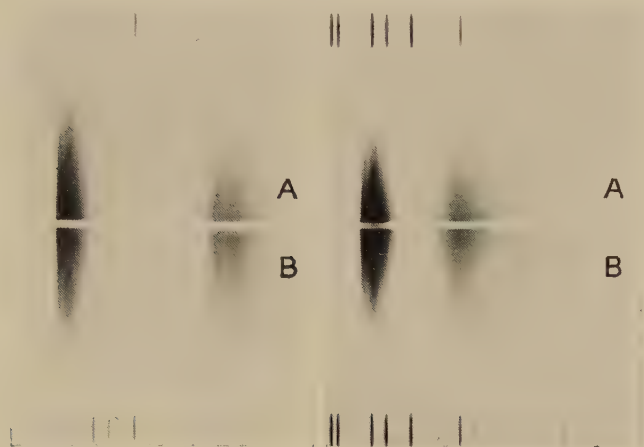
Figures de Hartley corrigées

Fig. 9. — Identification
des colorants de Pechmann
ordinaires.

A : par synthèse v. Pechmann.
B : par synthèse Chovin.

Fig. 11. — Identification
de colorants jaunes
(série phényle-phényle).

A : à partir de l'acide jaune
dihydraté.
B : à partir du « corps orangé »
purifié par oxydation ni-
trique.

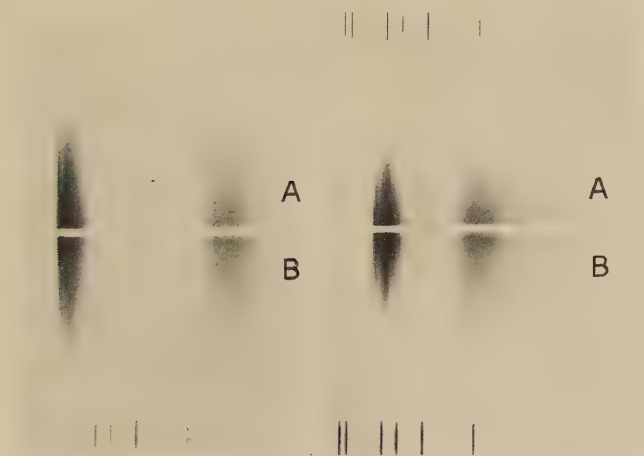


Fig. 10. — Identification.
A : colorant de Pechmann.
B : colorant dit de Kugel.

Fig. 12. — Identification
des colorants jaunes.

A : préparé par synthèse Cho-
vin.
B : préparé à partir de l'acide
jaune dihydraté.

Figures de Hartley corrigées

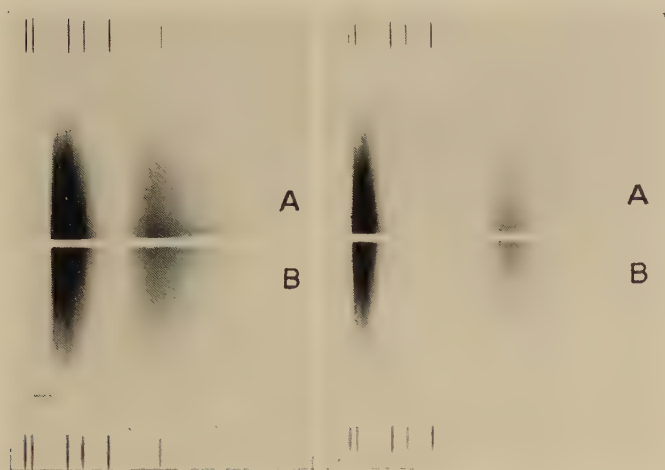


Fig. 13. — Identification
des colorants jaunes de la série
phényle-*p*.tolyle.

A : phénylcrotolactone + *p*.toluyl et pyruvate d'éthyle.

B : *p*.tolylcrotolactone + benzoylpyruvate d'éthyle.

Fig. 15. — Identification
de colorants rouges de la série
p.tolyle-*p*.tolyle.

A : par synthèse Chovin.

B : à partir de l'acide monohydraté correspondant.

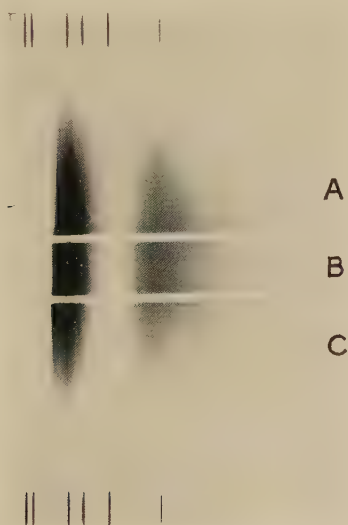


Fig. 14. — Comparaison des spectres des colorants jaunes.

A : phényle-phényle.

B : phényle-*p*.tolyle.

C : *p*.tolyle-*p*.tolyle.

BIBLIOGRAPHIE

1. PECHMANN (V.). — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **15** (1882), 881.
2. KOZNIIEWSKI (T.) et MARCHLEWSKI (L.). — *Bulletin international de l'Académie des Sciences de Cracovie* (1906), 81.
3. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Proc. National Acad. Sc. Washington*, **10** (1924), 363.
4. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Journ. Am. Chem. Soc.*, **46** (1924), 2871.
5. KUGEL (M.). — *Ann. Chem.*, **299** (1898), 50.
6. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Loc. cit.* (4), p. 2873.
7. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **197** (1933), 1127.
8. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 771.
9. KUGEL (M.). — *Loc. cit.* (5), p. 58.
10. KOZNIIEWSKI et MARCHLEWSKI. — *Loc. cit.* (2), p. 91.
11. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (8), p. 784.
12. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Loc. cit.* (4), p. 2878.
13. BOGERT (M. T.) et GREENBERG (I. W.). — *Collect. des Trav. Chim. de Tchécoslovaquie*, **2** (1930), 83.
14. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 790, voir p. 795.
15. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (8), p. 776.
16. KUGEL (M.). — *Loc. cit.* (5), p. 58.
17. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Loc. cit.* (4), p. 2877.
18. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (8), p. 777.
19. CHOVIN (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), p. 360.
20. BRÖMME et CLAISEN. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **21** (1888), 1132.
21. BEYER et CLAISEN. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **20** (1887), 812.
22. BORSCHKE. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **47** (1914), 1110.
23. BORSCHKE. — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **47** (1914), 1110.
24. HARWORTH (R. D.). — *J. Chem. Soc. London* (1932), 1125; voir p. 1129.
25. KUGEL (M.). — *Ann. Chem.*, **299** (1898), 62.
26. KUGEL (M.). — *Ann. Chem.*, **299** (1898), 54.
27. CHOVIN (P.). — *Soixante-dixième Congrès des Sociétés Savantes* (1937), 161.

28. DUFRAISSE (Ch.) et HOUPILLART (J.). — *Rev. d'Optique théor. et expérim.*, **16** (1937), 321.
 29. CHOVIN (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **204** (1937), 1073.
 30. CHOVIN (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937), 565.
 31. CHOVIN (P.). — *C. R. Ac. Sc.*, **205** (1937), 677.
 32. CAPPER (N. S.) et MARSH (J. K.). — *Amer. Chem. Soc.*, **47** (1925), 2847; *Chem. Soc.* (1926), 724; WINTERSTEIN (A.) et SCHÖN (K.), *Naturwiss.*, **22** (1934), 237; WINTERSTEIN (A.), SCHÖN (K.) et VETTER (H.). — *Z. Physiol. Chem.*, **230** (1934), 158.
 33. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (8), p. 787.
 34. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Loc. cit.* (4), p. 2874.
 35. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (14), p. 793.
 36. DUFRAISSE (Ch.) et CHOVIN (P.). — *Loc. cit.* (14), p. 794.
 37. EISTERT (B.). — *Ber. d. Chem. Gesells.*, **69** (1936), 2393.
 38. MOUREU (Ch.), DUFRAISSE (Ch.) et DEAN (P. M.). — *C. R. Ac. Sc.*, **182** (1926), 1440; MOUREU (Ch.), DUFRAISSE (Ch.) et ROBIN (J.), *C. R. Ac. Sc.*, **188** (1929), 1582; WILLEMART (A.), *Annales de Chimie* [10], **12** (1929), 345; voir p. 412.
 39. DUFRAISSE (Ch.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1847.
 40. DUFRAISSE (Ch.) et VELLUZ (L.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1905.
 41. DUFRAISSE (Ch.). — *Bull. Soc. Chim.* [5], **3** (1936), 1857.
 42. BOGERT (M. T.) et RITTER (J. J.). — *Loc. cit.* (4), p. 2873.
 43. DELALANDE. — *Annales de Chimie et de Physique* [3], **6** (1842), 345.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Analyse des structures cristallines
de quelques substances minérales et organiques
par les rayons X.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 18 Février 1938.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
G. ROUSSY.

